

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 16 January 2001 (16.01.01)	
International application No. PCT/DE00/01310	Applicant's or agent's file reference 9905/PCT
International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)	Priority date (day/month/year) 14 May 1999 (14.05.99)
Applicant KRELL, Andreas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

04 December 2000 (04.12.00)

☐

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Henrik Nyberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

T :

RAUSCHENBACH, Marion
PF 27 01 75
D-01172 Dresden
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 08 August 2000 (08.08.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 9905/PCT	International application No. PCT/DE00/01310

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. (for all designated States except US)
KRELL, Andreas et al (for US)

International filing date : 21 April 2000 (21.04.00)
Priority date(s) claimed : 14 May 1999 (14.05.99)
Date of receipt of the record copy by the International Bureau : 07 July 2000 (07.07.00)
List of designated Offices :

EP : AT, DE, FR, GB, IT, NL
National : US

EINGEGANGEN
17. AUG. 2000
M Rauschenbach

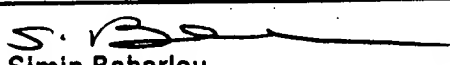
ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
☒ confirmation of precautionary designations
☐ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  Simin Baharlou Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

PACENT COOPERATION TR-LAT

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

RAUSCHENBACH, Marion
PF 27 01 75
D-01172 Dresden
ALLEMAGNEEINGEGANGEN
17. AUG. 2000

M Rauschenbach

Date of mailing (day/month/year) 08 August 2000 (08.08.00)	
Applicant's or agent's file reference 9905/PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/DE00/01310	International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 14 May 1999 (14.05.99)
Applicant FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR" in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
14 May 1999 (14.05.99)	199 22 492.7	DE	07 July 2000 (07.07.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

S. Baharlou
Simin Baharlou

Telephone No. (41-22) 338.83.38

AT T COOPERATION TREATY

PCT

INFORMATION CONCERNING ELECTED
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

RAUSCHENBACH, Marion
PF 27 01 75
D-01172 Dresden
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)

16 January 2001 (16.01.01)

Applicant's or agent's file reference

9905/PCT

IMPORTANT INFORMATION

International application No.

PCT/DE00/01310

International filing date (day/month/year)

21 April 2000 (21.04.00)

Priority date (day/month/year)

14 May 1999 (14.05.99)

Applicant

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. et al

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

EP : AT, DE, FR, GB, IT, NL

National : US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

None

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" before the expiration of 30 months from the priority date before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 38(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed until 31 months from the priority date for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

EINGEGANGEN
29. JAN. 2001
M Rauschenbach

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Henrik Nyberg

Telephone No. (41-22) 338.83.38

AT T COOPERATION TRL .TY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

RAUSCHENBACH, Marion
PF 27 01 75
D-01172 Dresden
ALLEMAGNEEINGEGANGEN
0 5. DEZ. 2000
M Rauschenbach

Date of mailing (day/month/year) 23 November 2000 (23.11.00)		
Applicant's or agent's file reference 9905/PCT		
IMPORTANT NOTICE		
International application No. PCT/DE00/01310	International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)	Priority date (day/month/year) 14 May 1999 (14.05.99)
Applicant FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
- US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
- EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 23 November 2000 (23.11.00) under No. WO 00/69790

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :
C04B 35/00

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/69790

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 23. November 2000 (23.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01310

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. April 2000 (21.04.00)

(30) Prioritätsdaten: 14. Mai 1999 (14.05.99) DE
199 22 492.7

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUN-
HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Fraun-
hofer-Patentstelle, Herrn Lauermann, Leonrodstrasse 54,
D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRELL, Andreas [DE/DE];
Altkaitz 7, D-01217 Dresden (DE). MA, Hongwei [CN/DE];
Birkwitzer Weg 11, D-01257 Dresden (DE).

(74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Marion; PF 27 01 75, D-01172
Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, DE, FR,
GB, IT, NL).

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING ALUMINUM OXIDES AND PRODUCTS OBTAINED ON THE BASIS THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALUMINIUMOXIDEN UND DARAUS HERGESTELLTE PRODUKTE

(57) Abstract

The invention relates to the field of technical ceramics and specifically relates to a method of synthesis for aluminum oxides of different crystalline structure and to the products obtained by said method. The aim of the invention is to provide a method of producing redispersible nanoparticulate corundum and nanoporous Al_2O_3 sintered products, said method using precursors and being viable on a commercial scale. To this aim, inter alia, a method of producing redispersible nanoparticulate corundum of an average particle size of $D_{50} < 100$ nm is used which method includes the addition of crystal nuclei. According to said method, organic or chlorine-free inorganic precursors are dissolved or processed to a sol and hydrolyzed. The substance is then dried and calcinated at temperatures of between 350 and 650 °C and is then further heated by increasing the temperature to ≤ 950 °C. The aim of the invention is also attained by using a method of producing nanoporous Al_2O_3 sintered products according to which organic or chlorine-free inorganic precursors are dissolved or processed to a sol and hydrolyzed. The substance is then dried and calcinated at temperatures of between 350 and 750 °C.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der technischen Keramik und betrifft ein Syntheseverfahren für Aluminiumoxide unterschiedlicher Kristallstruktur und daraus hergestellte Produkte. Aufgabe der Erfindung ist die Beschreibung eines auf Precursoren aufbauenden und für technische Maßstäbe handhabbaren Verfahrens zur Herstellung von redispersierbarem Nano-Korund und von nanoporösen Al_2O_3 -Sinterprodukten. Die Aufgabe wird unter anderem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von redispersierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100$ nm unter Zusatz von Keimen, bei dem organische oder chlorfreie anorganische Precursoren gelöst oder zu einem Sol verarbeitet und hydrolysiert werden, eine anschließende Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650 °C, und eine weitere Glühung mittels weiterer Temperaturerhöhung auf ≤ 950 °C durchgeführt wird. Die Aufgabe wird weiterhin unter anderem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al_2O_3 -Sinterprodukten, bei dem organische oder chlorfreie anorganische Precursoren gelöst oder zu einem Sol verarbeitet und hydrolysiert werden und eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 750 °C durchgeführt wird.

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxid und daraus hergestellte Produkte

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der technischen Keramik und betrifft ein Syntheseverfahren für Aluminiumoxide unterschiedlicher Kristallstruktur und daraus hergestellte Produkte, wie sie beispielsweise als Pulverrohstoffe, als poröse Filtrationsmembranen oder Katalysatorträger, als dichtgesinterte Substratschichten oder kompakte Verschleißteile eingesetzt werden können.

Stand der Technik

Keramische Sinterprodukte auf der Basis von Aluminiumoxid (Al_2O_3) und speziell aus Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) finden wegen der vorteilhaften chemischen und oxidativen Beständigkeit dieser Stoffe - insbesondere in der letztgenannten Modifikation - breite Verwendung. Dies gilt sowohl für dichtgesinterte Produkte (z.B. als Werkzeugwerkstoff oder verschleißresistente Maschinenbauteile) wie auch für poröse Ausführungen (z.B. als Katalysatorträger oder als Filterwerkstoff). Während dichte Gefüge mit Kristallitgrößen $> 2 \mu\text{m}$ seit langen Stand der Technik sind, wurden Submikrometer-Strukturen erst seit Mitte der achtziger Jahre durch neue Sol/Gel-Verfahren und seit Anfang der neunziger Jahre durch die Verfügbarkeit feinkristallinerer Korundpulver (Korngrößen $\geq 150 \text{ nm}$) herstellbar. Die Entwicklung immer feiner strukturierter Sintergefüge ist seitdem ein vorrangiges Ziel der keramischen Werkstoffentwicklung, sowohl auf dem Gebiet dichtgesinteter Erzeugnisse mit dem Ziel höherer Härte und Verschleißresistenz wie auf dem Gebiet poröser Stoffe, z.B. für Ultrafiltrationsmembranen. Weitere Fortschritte werden dabei entscheidend von der Weiterentwicklung der immer feinkörnigeren Rohstoffe bestimmt.

Synthetisierte keramische Rohstoffe können in sehr unterschiedlicher Form vorliegen: in einer für den nachfolgenden Herstellungsprozeß keramischer Produkte unmittelbar

zu verwenden Phasenmodifikation (z.B. als Korund [$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$]), in einer intermetallischen Phase (z.B. als eine der sogenannten Übergangstonerden wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, die für bestimmte keramische Prozesse auch unmittelbar nutzbar sind) oder als chemische Vorstufen (sogenannte Precursoren). So können Aluminium-Monohydrate $\text{Al}(\text{OH})_3$, kristallisiert als Böhmit oder als Diaspor, als Precursoren zur Herstellung der Tonerden dienen, während noch eine Stufe zuvor Verbindungen wie Aluminium-Chlorohydrat $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot (2\ldots 3\text{H}_2\text{O})$, Aluminium-sec-Butoxid $\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)]_3$ oder Aluminium-tri-Isopropoxid $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ anorganische oder organische Precursoren zur Herstellung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ darstellen. Wie z.B. der Böhmit können die meisten dieser Rohstoffe als Lösung, als Sol, als Dispersion in flüssigen Medien (z.B. in Wasser) oder als trockene Pulver vorliegen und dabei unterschiedliche Agglomerations- oder Aggregationszustände aufweisen. Wenn die Kristallite als zusammenhängende Aggregate, als mit einfachen Mitteln nicht auflösbare Agglomerate oder auch als separate, leicht dispergierbare Einzelkristallite auftreten können, so ist der letztgenannte Fall der für viele keramische Verarbeitungsverfahren angestrebt. Er ist aber mit abnehmender Kristallitgröße zunehmend schwerer zu realisieren, so daß die Größe dispergierbarer Partikel meist erheblich größer ist als die Kristallitgröße.

Für eine quantitative, technisch relevante Bewertung der Feinkörnigkeit solcher Rohstoffe muß deshalb sorgfältig zwischen der vorzugsweise röntgenographisch bestimmten Primärteilchengröße (oft als Kristallitgröße bezeichnet) und der Größe separater Partikel unterschieden werden. Letztere bestimmt man an gut dispergierten Pulversuspensionen z.B. mittels dynamischer Lichtstreuung, Laserbeugung oder Sedimentation (gekoppelt mit Extinktionsmessung). Neben dem Medianwert der volumenmäßigen Verteilung D_{50} (entsprechend 50 Vol.-%) ist für das technische Verhalten der Pulver das gröbere Ende der Verteilung von besonderer Bedeutung, gekennzeichnet z.B. durch D_{84} . Die bei Fehlen ausreichender Pulvermengen oft ersatzweise praktizierte Abschätzung mittlerer Teilchengrößen aus der spezifischen Oberfläche oder aus qualitativen Bewertungen elektronenmikroskopischer Aufnahmen kann zu gravierenden Fehleinschätzungen führen, im ersten Fall weil die spezifische

Oberfläche infolge der Beiträge von Oberflächenrauigkeit und Feinstkornanteilen oft erheblich höher ist als einer mittleren Korngröße entsprechend, im zweiten Fall wegen der oft ungenügenden Unterscheidbarkeit zusammenhängender Kristallite und dispergierbarer Partikel im elektronenmikroskopischen Bild. So berichten W.M. Zeng u.a. (NanoStructured Mater. 10(1998)4, 543-550) von einem synthetisierten "Nano-" Korund mit mittleren Kristallitgrößen um 25-30 nm (abgeschätzt nach spezifischer Oberfläche und TEM), während die volumenmäßige Partikelgrößenverteilung mit $d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ den dreifachen Medianwert der feinsten seit 10 Jahren kommerziell verfügbaren Korundpulver aufweist.

Für die Einschätzung technisch (z.B. für die Verarbeitbarkeit) relevanter Eigenschaften ist es unabdingbar, die masse- oder volumenmäßige Charakteristik der Partikelgrößenverteilung zu bewerten, anstelle anzahlmäßiger Verteilungen. Letzteres wird oft bevorzugt, wenn unausgereifte Verfahren sehr kleine synthetisierte Pulvermengen ergeben, die nicht mittels üblicher Partikelmeßtechnik zu bewerten sind, so daß Verteilungen durch Auszählen der Teilchen an Hand elektronenmikroskopischer Aufnahmen abgeschätzt werden. Wo die Umrechnung in eine volumenmäßige Verteilung unterbleibt, täuscht dann das zahlenmäßige Übergewicht des Feinstkornanteils technisch unreal-niedrige Verteilungsparameter vor und kann erhebliche Fehlurteile bewirken. So berichtet eine Publikation von einem sogenannten "Nano-" Korundpulver mit einer Primärteilchengröße von 50-60 nm (entsprechend dem Maximum der anzahlmäßigen Verteilungskurve) und merkt an, 90 % der Partikel seien kleiner als 90 nm (D. Burgard u.a., Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1996, S. 46-49). Die angeführte Anzahl-Verteilung zeigt indessen, daß der Medianwert D_{50} der volumenmäßigen Verteilung (entsprechend 50 Vol.-%) 170 nm und $D_{90} = 300 \text{ nm}$ ist. Damit ist auch dieses "Nano-" Pulver nicht feinkörniger als die feinsten kommerziell seit zehn Jahren erhältlichen Korunde (z.B. TM-DAR der Fa. Boehringer Chemicals Japan mit $D_{50} = 140-200 \text{ nm}$).

Die feinkörnigsten heute zu Preis $n < 150 \text{ DM/kg}$ kommerziell erhältlichen Korundpulver zeigen mittlere Partikelgrößen $\geq 150 \text{ nm}$. Mit größerem Aufwand lassen

sich daraus weit verwendbare Fraktionen < 200 nm mit $D_{50} = 120$ nm gewinnen, jedoch kaum noch nennenswerte Anteile < 100 nm. Noch feinere Al_2O_3 -Pulver sind als sogenannte Übergangstonerden (z.B. γ - oder δ - Al_2O_3) verfügbar, und auch bei der Sol/Gel-Synthese dünner Ultrafiltrationsmembranen entstehen Schichten aus solchen Übergangsphasen; noch feinere Poren werden auf Basis von Zeolithen, TiO_2 oder Mischoxiden erzeugt. Diese Phasen sind jedoch sowohl bezüglich ihrer eigenen Eigenschaften wie auch bezüglich ihres Verhaltens bei der Weiterverarbeitung mit einer Reihe von Unzulänglichkeiten behaftet:

- Bei der Nutzung von Übergangsphasen des Al_2O_3 (z.B. als γ - Al_2O_3 -Ultrafiltrationsmembran mit Porengrößen \geq ca. 3 nm) ist die chemische und thermische Beständigkeit der Produkte deutlich geringer, als für Korunde. Letztere sind aber bisher nicht in gleicher Feinkörnigkeit herstellbar, weil die Überführung der Übergangstonerden in die α -Phase erst bei höheren Temperaturen abläuft und dann mit einer Vergrößerung der Partikel verbunden ist.
- Unabhängig vom Herstellungsweg zur Synthese von feinkristallinerem Böhmit, ausgehend von kommerziellem Böhmit (A. Larbot u.a., High Tech. Ceram. (1987) 143-151) oder durch kontrollierte Hydrolyse organischer Precursoren ("Yoldas-Verfahren", S. Alami-Younssi u.a., J. Membr. Sci. (1995) Special Issue, 123-129), liegen die feinsten mit Al_2O_3 -Membranen (γ -Phase) erzielbaren mittleren Porendurchmesser bei Werten zwischen ca. 3 und 5 nm, wobei der als Zwischenstufe gebildete Böhmit eine stark anisotrope Partikelform des Al_2O_3 erzeugt, welche die Permeabilität um einen Faktor 2-3 vermindert (A.F.M. Leenars u.a., J. Membrane Sci. 24 (1985) 245-260). Die Kombination mit hydrothormaler Behandlung ermöglicht Porengrößen um 2,5 nm, wenn bei so tiefer Temperatur kalziniert wird, daß die vollständige Umwandlung in Al_2O_3 unterbleibt (M.S. Najjar u.a., US - 5 139 540: "membrane of ... alumina containing aluminum-oxygen repeating units and bearing alkoxide groups"). Die Herstellung von nichtmetallisch-anorganischen Membranen mit Porengrößen von weniger als 1-3 nm wurde bisher für Stoffe minderer chemischer Beständigkeit wie Hydroxide, Zeolithe, andere Silikat-Verbindungen sowie auf TiO_2 - und ZrO_2 -Basis beschrieben. Auf dem Gebiet der Al_2O_3 -Werkstoffe wurden Porengrößen zwischen 0,5 und 2,5 nm für

"aluminiumoxidische" Massen undefinierter Phase beschrieben, jedoch schließt die sehr spezielle Herstellung aus schwierig zu synthetisierenden, äußerst reaktiven und kompliziert handhabbaren Aluminoxanen eine breitere Nutzbarkeit, z.B. für Filtrationsmembranen, aus (N. v. Thienen, DE - 196 38 442 A1: Wirbelschicht-Hydrolyse in Inertgas mit kleinsten Mengen an Wasserdampf über gekühltem Eis).

Bei der Herstellung dichter Sinterprodukte ausgehend von Übergangstonerden oder (im Rahmen von Sol/Gel-Verfahren) von Precursoren kommt es zur unvermeidlichen Abfolge einer ganzen Reihe von Phasentransformationen, die alle keimbildungskontrolliert an zunächst wenigen Stellen des noch porösen Körpers beginnen und sich dann ausgehend von solchen Keimen kugelförmig ausbreiten. Die räumlich heterogene Verteilung der zufälligen Keime läßt unregelmäßige, oft vermikuläre Poren- und Kristallitformen entstehen, welche die Eigenschaften ungünstig beeinflussen. Zwar kann diese unerwünschte Gefügeentwicklung im Rahmen von Sol/Gel-Techniken, die von AlOOH ausgehen, durch zusätzliche Beifügung von möglichst feinkristallinen Korund-Keimen weitgehend unterdrückt werden (neuere Ausführungen wie US-5395407 beschreiben z.B. dichte polykristalline Schleifkörner mit mittleren Kristallitgrößen von 0,2 - 0,4 μm), es ist jedoch bezweifelt worden, ob für Sol/Gel-Verfahren typische Defekte dabei tatsächlich vermieden werden können (A. Krell u.a., EP - 678 489 A1).

Es besteht deshalb ein verbreitetes Interesse an der Entwicklung von technisch einfacher handhabbaren Verfahren zur Herstellung von porösen Al_2O_3 -Sinterprodukten mit Porengrößen $< 2,5 \text{ nm}$ (bei hoher Permeabilität) und von Al_2O_3 -Rohstoffen, welche sowohl die Bedingung von Partikelgrößen $< 100 \text{ nm}$ erfüllen als auch ganz überwiegend als Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) vorliegen. Darüber hinaus müssen Technologien zur Umsetzung solcher Rohstoffe in Sinter-Produkte entwickelt werden. Eine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Tonerde, die die genannten Forderungen erfüllt, soll im Folgenden kurz als Nano-Korund bezeichnet werden und sei durch die Begrenzung des Parameters D_{50} auf einen Wert $< 100 \text{ nm}$ definiert; vorteilhafterweise sollte darüber hinaus auch eine enge Verteilung der Partikelgrößen erzielt werden, beschrieben durch $D_{84} \leq 150 \text{ nm}$. Die bei der Synthese von Nano-Korund zu überwindende Schwierigkeit ergibt sich

daraus, daß die beiden Forderungen nach extremer Feinkörnigkeit und α -Phase (Korund) gegensätzliche Synthesbedingungen erfordern:

- die thermodynamisch stabile Korundphase erfordert als letzten Schritt in der Abfolge der Phasenumwandlungen stets die *höchste* Transformationstemperatur,
- minimale Korngrößen sind dagegen nur bei minimalen Temperaturen zu erhalten.

Ein vorteilhafter Kompromiß wäre am ehesten bei Verwendung von Diaspor als Ausgangsstoff zu erzielen, da dieses Monohydrat als einzige bekannte Vorstufe unter Vermeidung von Übergangsphasen unmittelbar in Korund übergeht, und dies schon bei 450 °C bis spätestens 750 °C, jedoch ist Diaspor weder aus der Aufbereitung natürlicher Vorkommen noch künstlich synthetisiert (z.B. hydrothermal) mit Partikelgrößen < 100 nm bekannt. Wenn aber der Ausgangsstoff nur grobkörnig verfügbar ist, ist auch die einzigartig niedrige Umwandlungstemperatur nicht zur Herstellung von Nano-Korund zu nutzen.

Sonderwege wie der Hydrolyse aktivierter Aluminiumschichten (Li u.a., J. Mater. Sci. Lett. 15(1996)19, 1713) oder der exothermen Reaktion eines Al-Salzes (Al-Nitrat) mit Hamstoff (Bhaduri u.a., NanoStructured Materials 7(1996)5, 487) haben bisher nicht zu ausreichenden Mengen dispergierbaren Nano-Korundes für Untersuchungen zur Herstellbarkeit von Sinterprodukten geführt. Die meisten bisher verfolgten Entwicklungen gehen deshalb von in den Sol-Zustand überführbaren nanokristallinen Al-Hydroxiden, vorzugsweise von Böhmit (AlOOH), oder von Precursoren der Hydroxide aus. Im erstgenannten Fall ist eine besondere Nähe zu überführungsfähigen Lösungen dadurch gegeben, daß Firmen seit langem kommerziellen Böhmit als Pulver oder Sol anbieten, dessen Kristallitgröße ca. 10 nm beträgt und dessen Partikelgröße je nach Dispergierungszustand mit Werten um 50 nm beschrieben wird (z.B. seitens der Fa. Condea (Hamburg) unter den Bezeichnungen Pural SB bzw. Disperal). Ohne zusätzliche Maßnahmen wie Keim- oder Dotierungszusatz wird ausgehend von einem solchen Rohstoff eine Transformation zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erst bei $T_\alpha = 1205 - 1220$ °C beobachtet.

Im Rahmen der Verwendung von Böhmit der angegebenen Art ist bekannt, daß T_α durch Dotierung mit unterschiedlicher Art oder durch Zusatz von Keimen zu niedrigeren Werten verschoben wird. Es ist allerdings auch bekannt, daß dabei eine Transformationstemperatur von 1100 °C nicht nennenswert unterschritten werden kann. So senken nach eigenen Untersuchungen Dotierungen wie Ti, Mn, Zr je nach Art der Einbringung T_α auf 1155 ± 20 °C, noch etwas günstigere Werte um 1100 ± 25 °C werden durch die Zugabe von 0,5 - 4 % Korund- oder Diaspor-Keimen einer mittleren Partikelgröße von 100-150 nm erreicht. Eine Ausnahme unter den Dotierungen bildet der Zusatz von ZnF_2 , womit eine Transformationstemperatur von 1035 °C ermöglicht wird; allerdings fördert Fluor das Kornwachstum von Al_2O_3 , so daß dieser Weg für die Herstellung feinkörnigerer Korundkristallite nicht gangbar ist. Prinzipiell kann zwar spekuliert werden, ob noch tiefere T_α eventuell mit noch feinkörnigeren α -Keimen < 100 nm denkbar wären, mangels entsprechender Untersuchungsmöglichkeiten blieb aber bisher offen, ob die wirkliche Größe eines solchen Effektes überhaupt relevant wäre. Für solche Untersuchungen in Frage kommende Keime sind aber in definierter Partikelgröße und Reinheit solange nicht verfügbar, wie kein Nano-Korund bekannt ist (die Verwendung lange bekannter, durch Mahlkugelabrieb erzeugter Korundkeime verbietet sich oft aus Gründen der Reinheit, da wirklich feinkörniger Abrieb vor allem aus SiO_2 -haltigen Al_2O_3 -Mahlkugeln entsteht). Zwar behaupten Burgard u.a. Untersuchungen zur Korund-Synthese aus Precursoren mit "nanokristallinen α - Al_2O_3 -Impfkristallen" durchgeführt zu haben (Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1996, S. 46-49), die angeführte anzahlmäßige Teilchengrößenverteilung weist jedoch auf einen Mittelwert der Volumen-Verteilung der Keime um 170 nm und unterscheidet sich somit kaum von den seit 10 Jahren verfügbaren feinkörnigsten kommerziellen Korundpulvern.

Wegen dieser Schwierigkeiten existieren bisher keine Kenntnisse, die für den Zusatz selbst feinkörnigster Keime eine Senkung der Transformationstemperatur T_α ausgehend von Böhmit der beschriebenen Art um mehr als etwa 150 °C, d.h. auf weniger als 1050 °C erwarten ließen. Dabei beziehen sich die o.a. Daten der Literatur zu den beobachteten Transformationstemperaturen T_α meist auf die Temperatur des

Peaks von DTA-Kurven, aufgenommen mit Aufheizraten von 5-10 K/min; diese Temperatur stimmt näherungsweise mit derjenigen überein, bei der eine vollständige Umwandlung in Korund innerhalb einer Zeit $t < 30$ min zu erzielen ist. Eine teilweise Umwandlung von wenigen Prozent nach langer Zeitdauer ist oft schon bei tieferer Temperatur möglich, technisch aber wenig relevant. Mit mehrstündiger Glühung kann unter Zusatz der feinkörnigsten Keime ein Anteil von 80-100 % Korundphase ab ca. 1000 °C erzielt werden. Angesichts dieser hohen, bisher nicht unterschrittenen Transformationstemperaturen ist es nicht verwunderlich, daß keine der genannten Maßnahmen bisher zu Entwicklung von redispergierbarem, kommerziell herstellbarem Nano-Korund geführt hat.

Es ist deshalb seit langem versucht worden, das Problem der hohen Transformationstemperaturen und des damit verbundenen Partikelwachstums dadurch zu überwinden, daß ausgehend von Precursoren ein nicht nur bezüglich der Kristallitgrößen nanoskaliger, sondern auch in seiner Partikelstruktur auf diesem Niveau dispergierbarer Böhmit als Rohstoff synthetisiert wurde. Herkömmlich erfolgt dies durch Hydrolyse von Al-Alkoxiden in Wasser bei Temperaturen > 70 °C, wobei sich Niederschläge bilden, die durch Zugabe von Säure peptisiert werden (B.E. Yoldas, Bull. Am. Ceram. Soc. 54(1975)3, 289-290). Die Niederschlagsbildung macht es schwer, die Partikelgröße wie gewünscht zu kontrollieren, und auch die ausgeprägte Form-Anisotropie des entstehenden Böhmites ist für viele Anwendungen ungünstig. Bei extremem Aufwand zur Unterdrückung des Wachstums der Böhmitkristalle (extreme Verdünnung von 0,025 mol Al-sec-Butoxid, des Sols bei auf 8 °C verminderter Temperatur) kann allerdings tatsächlich in der anschließenden Kalzination eine beginnende Korundbildung bereits ab 500 °C beobachtet werden (ca. 10 % Korund nach 4 Stunden - Kamiya u.a., J. Ceram. Soc. Japan / Int. Edition 104(1996)7, 664); zu einer nennenswerten Ausbeute selbst erst der der Korundbildung noch vorangehenden Übergangsphase θ -Al₂O₃ kommt es jedoch erst bei 800 °C (das sehr klare θ -Al₂O₃-Röntgendiagramm bei Yu u.a., J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 11, 3149, wurde irrtümlich als Korund fehlbestimmt). Die eigentliche Transformationstemperatur für die Korundbildung aus optimierten organischen wie anorganischen Precursoren liegt nach

übereinstimmenden Angaben der fortgeschrittenen Literatur bei $T_{\alpha} = 1100 \pm 20$ °C und somit nicht tiefer, als auch ausgehend von kommerziellem Böhmit (dotiert oder mit Keimen versetzt) bekannt:

- 1080 °C ausgehend von Al-tri-Isopropoxid (Günay u.a., 3. Euro-Ceramics (1993), Bd. 1, 651),
- 1100 °C ausgehend von Al-sec-Butoxid oder von Al-Chlorohydrat $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot (2 \dots 3\text{H}_2\text{O})$ (Oberbach u.a., cfi/Ber. DKG 74(1997)11/12, 719),
- 1095-1113 °C ausgehend von Al-Nitrat (Wood u.a., Mater. Res. Symp. Proc. Bd. 180(1990), 97).

Angesichts der T_{α} um 100-200 °C verringernden Wirkung von Korund- oder Diaspor-Keimen bei Verwendung kommerziellen Böhmites war deshalb zu erwarten, daß die Einbringung von Keimen in die von Precursoren ausgehenden Verfahren die Korund-Bildungstemperatur auch hier um einen ähnlichen Betrag, d.h. auf 900-1000 °C verringert und so kleinere Kristallitgrößen ermöglicht. Die bisher aus solchen Versuchen bekannt gewordenen Ergebnisse bestätigen diese Vermutung allerdings nur bezüglich der Temperatur und nur für einzelne der untersuchten Precursoren. Enttäuschenderweise erwies sich die angestrebte Herstellung von Nano-Korund selbst dort, wo T_{α} tatsächlich reduziert wurde, als auf diesem Wege unmöglich, und gerade fortgeschrittene Untersuchungen mit den feinkörnigsten Keimen weisen im Gegensatz zu den Erwartungen einen völlig fehlenden Einfluß der Keim-Zusätze auf die Korngröße des synthetisierten Korundes aus:

- Ausgehend von Al-sec-Butoxid sind 10 Masse-% Fe_2O_3 -Keime (Hämatit) erforderlich, um T_{α} auf 970 °C zu senken, dennoch ist die "Herstellung von sehr feinem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit dieser Methode nicht möglich" (Oberbach u.a., cfi/Ber. DKG 74(1997)11/12, 719).
- Ausgehend von Al-Chlorohydrat $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot (2 \dots 3\text{H}_2\text{O})$ kann T_{α} zwar sogar auf 750 °C vermindert werden, jedoch wird eine Kristallitgröße von ca. 60 nm (bei größerer, nicht spezifizierter Partikelgröße!) nur dann aufrecht erhalten, wenn die Kalzinierungstemperatur auf 700 °C begrenzt wird, während zur vollständigen Entfernung des für die weitere Nutzung des Syntheseproduktes ungünstigen Chlors

900 °C erforderlich sind. Ein dritter Nachteil neben Partikelgröße und Chlorgehalt besteht in der Notwendigkeit der Verwendung des sehr speziellen, schwierig herzustellenden Precursors $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot (2 \dots 3\text{H}_2\text{O})$: wird statt dessen unbehandeltes Al-Chlorid eingesetzt, so beträgt T_α trotz Keimzusatz 1100 °C (Oberbach u.a., cfi/Ber. DKG 74(1997)11/12, 719). Die wichtige Rolle des Chlors für die innere Defektstruktur der kalzinierten Gele und somit für das weitere Transformationsverhalten wurde auch von anderer Seite bestätigt (Wood u.a., Mater. Res. Symp. Proc. (1990), Bd. 180, 97).

- Dieses Problem versuchten Sharma u.a. (J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 10, 2732-34) ausgehend von üblichem Al-Chlorid $\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und unter Zusatz von 4 % α - Al_2O_3 -Keimen auf dem (aufwendigen) Wege einer Hydrothermal-Behandlung zu lösen. Zwar konnte damit für diesen Precursor die zur vollständigen Umwandlung der Vorstufen in Korund erforderliche Temperatur auf 950 °C verringert werden, wobei die mittlere Partikelgröße aber auf 111 nm anstieg (gegenüber 60-70 nm im noch Böhmit-haltigen Hydrothermal-Produkt).
- Auch die Substitution der Chloride durch Al-Nitrat führte bisher nicht zu Nano-Korund mit einem Medianwert der volumenmäßigen Verteilung von $D_{50} < 100$ nm; überraschenderweise ergeben dabei auch zusätzlich eingebrachte Nano-Korundkeime kein feinkristallineres Syntheseprodukt. Zwar berichtet DE - 195 15 820 A1 (D. Burgard u.a.) von einem bei 1050 °C kalzinierten Korundpulver mit Teilchengrößen zwischen 40 und 60 nm, der Hauptautor präzisiert aber an zwei anderen Stellen diese Aussage in wesentlichen Punkten. (1) Eine Publikation von Ma, Burgard und Naß (Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1994, S. 65-67) zeigt, daß es sich bei der Angabe der Offenlegungsschrift um eine röntgenographisch bestimmte Primärkristallitgröße handelt. (2) Bei ansonsten gleichem Verfahren wird unter Zusatz von Korund-Keimen trotz reduzierter Korund-Bildungstemperatur überraschenderweise keine feinere Kristallitgröße erzielt, sondern eine ähnliche Primärteilchengröße von 50-60 nm beobachtet, gemessen am Maximum der anzahlmäßigen Verteilung (D. Burgard u.a., Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1996, S. 46-49); die angeführte anzahlmäßige Verteilungskurve des redispergierten Syntheseproduktes zeigt, daß D_{50} der

volum nmäßigen Verteilung im Bereich 130-170 nm liegt und somit gegenüber den feinkörnigsten kommerziellen Tonerden nicht verringert werden konnte. Die verwendeten Keime werden als "daraus [aus dieser Synthese] hergestelltes nanokristallines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ " beschrieben, ohne die Eigenschaften näher zu quantifizieren.

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und Hämatit-Keime wurden auch im Rahmen der glycothermalen Synthese von Korundpartikeln ausgehend von in Butandiol gelöstem Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) verwendet. Zwar konnte die Partikelgröße des gebildeten Korundes durch eine wachsende Konzentration von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keimen von 3-4 μm auf schließlich 100-200 nm vermindert werden, die Herstellung von Nano-Korund war jedoch nicht möglich.

Zusammenfassend sind die Nachteile des bekannten Standes der Technik dadurch zu beschreiben, daß kein Verfahren existiert, mit dem ein chlorfreier Nano-Korund mit einer durch $D_{50} < 100$ nm beschriebenen Partikelgrößenverteilung in einer zur Weiterverarbeitung in Sinterprodukten ausreichender Menge mit oder ohne Nutzung von Keimen herstellbar wäre; der Ausdruck chlorfrei beschreibt hierbei Zusammensetzungen mit weniger als 0,05 Masse-% Chlor (z.B. als Verunreinigung). Auch sind weder aus solchem Nano-Korund herstellbare Sinterkorund-Produkte mit Submikrometer- oder Nanostrukturen noch aus einfach handhabbaren Rohstoffen herstellbare nanoporöse Al_2O_3 -Sinterprodukte mit Porengrößen im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm bekannt.

Darstellung der Erfindung

Die gemeinsame Aufgabe der vorliegenden Erfindungen ist es, ein Verfahren zur Herstellung von chlorfreiem Nano-Korund unterschiedlicher Porosität als End- oder Zwischenprodukt anzugeben, wobei das Zwischenprodukt zu weiteren erfindungsgemäßen Produkten erfindungsgemäß weiterverarbeitet werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Beschreibung eines auf chlorfreien Precursoren der Al-Hydrate bzw. -Hydroxide aufbauenden und für technische Maßstäbe

handhabbaren Verfahrens zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund bei Temperaturen ≤ 950 °C und von nanoporösen Al_2O_3 -Sinterprodukten sowie die Beschreibung von pulverförmigen oder gesinterten Korund-Produkten und deren Herstellung.

Die Charakterisierung des Nano-Korundes durch $D_{50} < 100$ nm grenzt das angestrebte Rohstoff-Produkt von den bisher feinkörnigsten kommerziell verfügbaren Korundpulvern ab, welche mittlere Partikelgrößen ≥ 150 nm aufweisen und aus denen zwar noch Fraktionen < 200 nm, jedoch kaum noch nennenswerte Anteile < 100 nm abzutrennen sind. Die Zielsetzung eines für technische Maßstäbe handhabbaren Verfahrens schließt Methoden aus, die nur äußerst geringe Tagesproduktionen ermöglichen (wie die oberflächliche Hydrolyse von Aluminium-Metall oder das explosionsartige Verglühen von Aluminium-Metallfäden) oder bei denen die Ausbeute an feinkörnigen, redispergierbaren Korundpartikeln < 100 nm weniger als 25 % des insgesamt anfallenden Al_2O_3 ausmacht.

Aufgabe der Erfindung ist weiterhin die Herstellung dichter und poröser gesinteter Korund-Produkte aus dem erfindungsgemäß hergestellten Nano-Korund oder seinen speziellen Vorstufen und die Beschreibung solcher Produkte.

Der Begriff Korund kennzeichnet dabei für Pulver und Sinterkeramiken Zusammensetzungen von mehr als 98 % Al_2O_3 , die erfindungsgemäß hergestellt werden, wobei das Aluminiumoxid zu mehr als 60 % (in Pulvern) und zu mehr als 75 % (in Sinterprodukten) als Korundphase ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) vorliegt und mit den für solche Produkte üblichen, das Sinterverhalten beeinflussenden Dotierungen oder Verunreinigungen versehen sein kann; diese Dotierungen oder Verunreinigungen können auf bekannte Art eingebracht werden. Hinsichtlich des Korundanteils des Al_2O_3 sind in Pulvern höhere Gehalte von mehr als 80 % und in Sinterprodukten solche von mehr als 95 % bevorzugt, jedoch ist der quantitativ exakte röntgenographische Nachweis oft schwierig wegen des unterschiedlichen Kristallisationsgrades der unterschiedlichen Al_2O_3 -Phasen. Speziell in synthetisierten, überwiegend als Korundphase vorliegenden Pulvern kann ein im Vergleich mit Sinterprodukten höherer Restgehalt an Übergangsphasen dann toleriert werden, wenn die Teilchenstruktur eine ausreichend Redispergierbarkeit auf dem geforderten

Nivau der volumnmäßigen Partikelgrößenverteilung gewährleistet; beim Sintern wirken die Korundpartikel des Pulvers dann auf den Restgehalt an Übergangsphasen als Keime und sichern die Entwicklung einer homogenen Gefügestruktur.

Die Herstellung nanoporöser Al_2O_3 -Sinterprodukte ohne Einschränkung auf einen speziellen Phasenbestand und mit Porengrößen im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm aus einfach handhabbaren Rohstoffen ist eine weitere Aufgabe der Erfindung.

Die Aufgabe wird durch die in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Merkmale gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren angegeben, welches zur Herstellung von Nano-Korund führt, wobei das Verfahren einerseits nicht vollständig zum Abschluß geführt wird (miedrigeres Kalzinierungsniveau) und dadurch Zwischenprodukte (nanoporöse Produkte) entstehen, die zu erfindungsgemäßen Produkten (nanoporöse Al_2O_3 -Sinterprodukte) erfindungsgemäß weiterverarbeitet werden können, oder wobei das Verfahren andererseits vollständig zum Abschluß geführt wird (höheres Kalzinierungsniveau) und zu Zwischenprodukten führt (mesoporöse Sinterprodukte aus Nano-Korund), die dann in Abhängigkeit von dem erfindungsgemäßen Weiterverarbeitungsverfahren zu verschiedenen erfindungsgemäßen Produkten (Nano-Korund-Pulver, Al_2O_3 -Sinterprodukte oder dichte Sinterkorund-Schichten) führen kann. Diese Produkte sind neu und können erstmals erfindungsgemäß verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100$ nm unter Zusatz von Keimen, welche in der abschließenden Glühung die Transformation von Korund fördern erfolgt nach folgenden Schritten:

- Der chlorfreien anorganischen Precursor-Lösung oder Precursor-Sol werden Keime beigelegt, welche die abschließende Korundbildung begünstigen. Für das hier beschriebene Verfahren haben sich Keimkonzentrationen zwischen 2 und 20 Masse-% (bezogen auf die Al_2O_3 -Ausbeute) als günstig erwiesen.

Bekannte Keimearten sind Korund-(α - Al_2O_3 -), Diaspor- oder Hämatit-(α - Fe_2O_3 -) Kristalle. Da Keime vor allem dann wirksam sind, wenn sie sehr feinkörnig vorliegen, benutzen bekannte Verfahren (z.B. bei der Sol/Gel-Herstellung von dichtgesinterten Korund-Schleifmitteln mit Submikrometer-Gefüge aus kommerziellem Böhmit) Korundkeime, die durch Mahlkugelaufrieb oder Klassierung gröberer Tonerden gewonnen werden müssen. Beides ist schwierig und wenig wirtschaftlich. Dagegen wird die Verwendung feinst-kristalliner Keime im Zuge der vorliegenden Erfindung dadurch wesentlich erleichtert, als das erfindungsgemäße Produkt Nano-Korund selbst als Keim-Material für folgende Synthesen eingesetzt werden kann.

- Die Hydrolysierung der Lösung oder des Sols wird durch Hinzufügen einer Base im Mol-Verhältnis Base : Precursor = 1 bis 3 herbeigeführt.
- Daran schließt sich eine Alterung bei Temperaturen von 60 bis 98 °C für 1 bis 72 h an.
- Die Kalzinierung der hydrolysierten und gealterten Lösung oder des Sols zur Überführung der hydrolysierten Precursoren in quasi-amorphe Zwischenphasen (Al-Hydroxid) und dann zu Übergangstonerden erfolgt bei 350 - 650 °C, vorteilhafterweise zwischen 400 °C und 600 °C für 0,5-2 h.
- Die Glühung zur Korundbildung erfolgt bei Temperaturen \leq 950 °C. Zur Aufrechterhaltung einer feinen Partikelgröße sind Zeiten von 0,5 - 1 h günstig, vorteilhafte Ergebnisse werden bei 650 - 900 °C erzielt.

Wenn die Glühung im oberen Bereich dieses Temperaturintervalls erfolgt, geht sie mit einer partiellen Bildung erster Sinterhalse zwischen einzelnen der Pulverpartikel einher. Im Falle einer für die weitere Verwendung des Pulvers notwendigen Redispergierung kann diese z.B. durch Mahlung erfolgen. So, wie in den bekannten, an die o.a. Arbeit von Yoldas angelehnten Verfahren der entstehende gröbere bzw. agglomerierte Teil des gebildeten Böhmits durch übliche Verfahren wie Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt wird, ist es auch hier möglich, verbleibende Agglomerat-Reste auf gleiche Weise von den redispergierten Einzelpartikeln abzuscheiden. Dies ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens insb. besonders deshalb vorteilhaft möglich, weil hier der Nachteil anderer Verfahren, die nur eine unwirtschaftlich geringe Ausbeute an redispergierbaren

Korundpartikeln < 100 nm von weniger als 25 % des insgesamt anfallenden Al_2O_3 erzielen, vermieden wird.

Im Zuge der Kalzinierung wird vorteilhafterweise ein Korund-Anteil des Al_2O_3 von mehr als 80 % erzeugt. Falls dafür jedoch (bestimmt durch die konkrete Form der vorangegangenen Synthese) eine Kalzinierungstemperatur von 800 - 900 °C erforderlich ist, kann es mit Blick auf die angestrebte gute Redispergierbarkeit des kalzinierten Nano-Korundes und mit Rücksicht auf die dem entgegenwirkende, ab etwa 800 °C einsetzende Sinterhalsbildung vorteilhaft sein, eine tiefere Kalzinierungstemperatur zwischen 650 und 800 °C zu bevorzugen und im Kalzinierungsprodukt einen geringeren Korundanteil von 70 - 80 % in Kauf zu nehmen. Eine ungünstige Beeinflussung der Gefügeentwicklung beim Sintern, wie dies z.B. als Entwicklung vermikularer, inhomogener Porenstrukturen beim Sintern undotierter oder nicht mit Korundkeimen versetzter Übergangstonerden bekannt ist, tritt hierbei nicht auf, da das erfindungsgemäß hergestellte Kalzinationsprodukt in jedem Fall ganz überwiegend aus Korund besteht und somit genügend Keime für die homogene Umwandlung des Restgehaltes an Übergangstonerden in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beim Sintern bietet. Das Verfahren wird im Interesse extremer Feinkörnigkeit und Homogenität des erzeugten Nano-Korundes vorteilhaft beeinflusst, wenn zwischen Kalzination (Überführung des quasi-amorphen Hydroxids in Übergangstonerden) und Korundbildung eine zusätzliche Mahlung der Übergangstonerden erfolgt. Die Mahlung in einem Alkohol ist besonders vorteilhaft, da hier die in Wasser mögliche Bildung von Hydrat-Bindungen zwischen den feinkristallinen Partikeln unterbunden wird.

Während die die Korundbildung fördernde Wirkung von Keimen zum allgemeinen Grundwissen der Fachwelt gehört und andererseits bisher die Unmöglichkeit dokumentierte ist, damit die spezielle Aufgabe der Herstellung von Nano-Korund im oben beschriebenen Sinne zu lösen, besteht der Kern des erfindungsgemäßen Verfahrens in der überraschenden Erkenntnis einer qualitativ andersartigen, bisher unbekannten Wirkung von Keimen, wenn sie in besondere, für anorganische und organische Precursoren zu unterscheidende Verfahren der Hydrolyse dieser

Precursoren eingebunden werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht dann nicht nur die Reduzierung der erforderlichen Korundbildungstemperatur auf $T_{\alpha} \leq 950$ °C, sondern verbindet damit die Erzeugung redispergierbarer Pulverpartikel mit einer mittleren Partikelgröße der volumenmäßigen Verteilung von $d_{50} < 100$ nm auf einfache, in der Technik umsetzbare Art. Unerwarteterweise sind damit nicht nur poröse und dichte Sinterprodukte der Korundphase mit entsprechend kleiner Poren- oder Gefügekorngröße herstellbar, sondern es verläuft die Korundsynthese anders als bekannt über ein quasi-amorphes Al-Hydroxid, welches noch vor der Korundbildung zur Entstehung feinkörnigerer Übergangsphasen des Al_2O_3 führt. Dadurch können ausgehend von einfach handhabbaren Rohstoffen nanoporöse Al_2O_3 -Sinterprodukte mit Porengrößen im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm hergestellt werden, die sich von vorbekannten nanoporösen Keramiken durch ihren stofflichen, eine hohe chemische Stabilität gewährleistenden Aufbau aus Al_2O_3 und durch die einfachere Herstellung unterscheiden.

Die Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100$ nm kann auch so durchgeführt werden, daß als Ausgangsstoffe organische Precursoren eingesetzt werden. Diese werden ebenfalls unter Zusatz von Keimen, die die Bildung von Korund fördern, in einem flüssigen Medium zu einer Lösung oder einem Sol verarbeitet. Anschließend erfolgt die Hydrolysierung der Lösung oder des Sols

entweder unter Wasserüberschuß durch Hinzufügen der Precursor-Lösung oder des Precursor-Sols zu Wasser bei einem Mol-Verhältnis Wasser : Precursor > 3 , wobei ebenfalls eine Säure zugegeben wird, die einen pH = 3-5 während der Hydrolyse instellt,

oder die Hydrolyse wird dadurch herbeigeführt, daß der Precursor-Lösung oder dem Precursor-Sol eine durch das Molverhältnis Wasser : Precursor ≤ 3 begrenzte Wassermenge und komplexbildende Liganden zugesetzt werden.

Die Alterung wird stufenweise bei ≤ 50 °C innerhalb von 5 h und anschließend bei 80 °C bis 98 °C innerhalb von 1 – 24 h durchgeführt. Die anschließende Kalzinierung und Glühung erfolgt analog dem Verfahren bei Einsatz von anorganischen Precursoren.

Nach diesen beiden Verfahrensvarianten hergestellte redispergierbare Nano-Korunde können in Pulverform oder als dichte oder poröse kompakte Körper, Schichten oder Granulate vorliegen.

Das erfindungsgemäße redispergierbare Nano-Korund-Pulver hat dabei einen Medianwert der Partikelgrößenverteilung $D_{50} < 100$ nm, und weist weiterhin vorteilhafterweise eine enge Breite der Größenverteilung isometrisch geformter Partikel $D_{84} \leq 150$ nm, weniger als 0,05 Ma.-% Chlor und mindestens 60 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf.

Die erfindungsgemäßen dichtgesinterten Korund-Granulate oder Sinterkorundformkörper werden vorzugsweise bei ≤ 1450 °C gesintert und weisen dann eine mittlere Korngröße des Gefüges von $\leq 0,6$ μm auf.

Die erfindungsgemäße Herstellung von gesinterten porösen oder dichten Keramiksichten betrifft hier poröse Korund-Membranen im Porositätsbereich zwischen typischerweise 10 und 100 nm sowie dichte Sinterkorund-Beschichtungen. Die Herstellung erfolgt analog der Verfahren zur Herstellung von Nano-Korund. Angelehnt an bekannte Sol/Gel-Verfahren kann die Formgebung dadurch erfolgen, daß die hydrolysierten Lösungen oder Sole mit üblichen Maßnahmen auf porösen oder dichten Substraten abgeschieden und getrocknet werden; für andere Anwendungen, z.B. die Herstellung gesinterter Schleifmittel, sind andere Formen, z.B. Granulate unterschiedlicher Größen, durch bekannte Verfahren der Gelbildung oder der Fest/Flüssig-Trennung und Trocknung herzustellen (z.B. Rotationsverdampfung, Sprühtrocknung, Gefriertrocknung).

Zur Herstellung von porösen oder dichten Sinterprodukten wird die angestrebte Dichte entweder schon im Zuge der für die Korundbildung erforderlichen Glühung erreicht oder wird in einer zusätzlichen Sinterbehandlung erzielt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung nanoporöser Al_2O_3 -Sinterprodukte (z.B. Filtrationsmembranen, Gasdiffusionsbarrieren, gesinterte Granulate für die Katalyse oder als Adsorptionsmittel) beinhaltet folgende Schritte.

Als Ausgangsstoffe dienen entweder chlorfreie anorganische Precursoren in Form von Salzen oder organische Precursoren in Form von Verbindungen des Aluminiums, wie z.B. Alkoxide.

Für die anorganische Variante wird bevorzugt Al-Nitrat eingesetzt, jedoch sind auch andere Verbindungen verwendbar, die leicht in Wasser löslich sind und möglichst rückstandsfrei pyrolysiert werden können. Für die industrielle Handhabung stellt die wäßrige Verarbeitung speziell der anorganischen Salze einen besonderen Vorteil dar. Die Konzentration der wäßrigen Salzlösungen oder Sole sollte zwischen 0,01 und 5 M liegen. Während niedrigere Konzentrationen unwirtschaftlich sind, erschweren höhere Konzentrationen den Syntheseprozess und verursachen ein unerwünschtes Kristallitwachstum. Bevorzugt sind einmolare Lösungen.

In beiden Verfahrensvarianten mit anorganischen oder organischen Precursoren können zusätzlich 1-5 Masse-% Modifikatoren, wie nichtionische Tenside (z.B. Sorbitanester), anionische oberflächenaktive Stoffe, anorganische oder organische komplexbildende Liganden (z.B. Acetylaceton, Ethylaceton-Acetat, Diole) den Hydrolysevorgang dadurch positiv beeinflussen, daß sie der Bildung von Agglomeraten entgegenwirken und so die Größe der synthetisierten Partikel vermindern, die Breite der Partikelgrößenverteilung verengen und die Herausbildung einer gleichmäßigen, isometrischen Partikelform begünstigen.

Im Fall chlorfreier anorganischer Precursoren erfolgt die Herstellung der Lösung oder des Sols in einem flüssigen Medium. Die Precursor-Lösung oder das Precursor-Sol werden dann durch Hinzufügen einer Base im Molverhältnis Base : Precursor = 1 bis 3 einer kontrollierten Hydrolyse unterzogen; Beispiele geeigneter Basen sind NH_4OH , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{NHOH}$. Der kontrollierte Ablauf der Hydrolyse ist entscheidend für die Realisierung der aufgabengemäßen feinkristallinen Strukturen. Die Alterung erfolgt bei einer Temperatur von 60-98 °C für einen Zeitraum von 1 - 72 Stunden. Im Ergebnis entsteht ein quasi-amorphes Al-Hydroxid, welches sich

gravierend von bekannten, üblicherweise kristallisierten Hydrolyse-Produkten wie Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) oder Böhmit (AlOOH) unterscheidet. Einer der resultierenden Vorteile ist die Vermeidung stark anisotroper Partikelformen und die sich daraus u.a. ergebenden Möglichkeiten zum Aufbau nanoporöser Al_2O_3 -Filtrationsmembranen verbesserter Permeabilität.

Für die Verwendung organischer Precursoren sind organische Lösungsmittel, z.B. Alkohole mit Kettenlängen < 8 , erforderlich. Die Struktur der gebildeten Lösungen oder Sole und das Kalzinierungsverhalten der Gele unterscheiden sich in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Hydrolyse-Mediums. Werden (i) Al-Alkoxide mit Kettenlängen < 8 unter erheblichem Wasserüberschuß in das o.a. quasi-amorphe Al-Hydroxid überführt (z.B. bei einem Molverhältnis Precursor : $\text{H}_2\text{O} > 50$), so muß die in Wasser befindliche Lösung oder das Sol durch Zugabe von Substanzen wie HNO_3 oder NH_4NO_3 auf $\text{pH} = 3 - 5$ eingestellt und so stabilisiert werden. Erfolgt dagegen (ii) die Hydrolyse in einer Umgebung mit geringerem, im Zuge der Hydrolyse überwiegend gebundenem Wasseranteil (Molverhältnis Wasser : Precursor ≤ 3), so findet sich das Hydrolyseprodukt in einer vom organischen Lösungsmittel dominierten Umgebung und muß in seinem Dispergierungszustand durch geeignete komplexbildende Liganden stabilisiert werden (z.B. Acetylaceton, Ethylacetonacetat). In beiden Varianten (i) wie (ii) wird die Precursor-Lösung oder das Sol zunächst für eine Zeitdauer von weniger als 5 Stunden bei nicht mehr als 50°C (z.B. bei Raumtemperatur) gealtert, gefolgt von einer 1- bis 24-stündigen Alterungsperiode bei erhöhter Temperatur im Bereich von $80-98^\circ\text{C}$.

Im Falle der Herstellung von porösen Membranen werden Lösung oder Sole durch bekannte Maßnahmen auf einem porösen Substrat abgeschieden und getrocknet. Für andere Anwendungen (wie z.B. als Katalysatorträger in Form von Granulaten oder von makroskopischen Körpern definierter Geometrie) sind dagegen andere flüssige oder trockene Formgebungsverfahren wie Gelbildung, Gießen und kaltsostatisches Pressen

oder Verfahren der Fest/Flüssig-Trennung (z.B. Rotationsverdampfung, Sprühtrocknung, Gefrier-trocknung) nutzbar.

Das quasi-amorphe Al-Hydroxid-Zwischenprodukt kann schon bei niedrigen Temperaturen in Al_2O_3 überführt werden, wobei die Ausführungsbeispiele zeigen werden, daß je nach Prozeßweg und Kalzinierungstemperatur unterschiedliche Al_2O_3 -Modifikationen einstellbar sind (z.B. ist es für die Verwendung als Katalysator oft vorteilhaft, kristalline Phasen [wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$] mit inhärenten katalytischen Eigenschaften zu vermeiden und statt dessen ein amorphes Produkt zu erzeugen). Zum Zweck der Überführung in ein Al_2O_3 -Produkt erfolgt je nach angestrebtem Sinterzustand eine thermische Behandlung zwischen 350 °C und 750 °C. Diese Temperatur kann durch Zusatz von Al_2O_3 -Keimen der gewünschten Phase niedrig gehalten werden, was zu besonders kleinen Partikel- und somit Porengrößen führt.

Falls speziell poröse Korund-Produkte hergestellt werden sollen, ist eine Glühung bei Temperaturen ≤ 950 °C, vorzugsweise bei 650-900 °C, erforderlich.

Die Aufgabe der Herstellung dichter oder poröser Sinterprodukte aus dem erfindungsgemäßen Nanokorund oder seinen speziellen Vorstufen ist dann besonders vorteilhaft lösbar, wenn das Risiko schrumpfungsbedingter Defektentstehung dadurch vermindert wird, daß in Abwandlung des oben beschriebenen Verfahrens, bei dem die Formgebung analog zu bekannten Sol/Gel-Verfahren noch vor der Kalzinierung erfolgt, dieser Schritt bei pulvertechnischen Verfahren erst nach erfolgter Korundbildung vorgenommen wird; zweckmäßigerweise wird das Pulver zwischen der zur Korundbildung erforderlichen Glühung und der Formgebung deagglomeriert, z.B. durch Mahlung. Ein solches Verfahren ist unabhängig von der speziellen Form der erzeugten Produkte anwendbar, es ist für Körper regelmäßiger Geometrie ebenso nutzbar wie für irregulär geformte Produkte (z.B. Schleifmittel-Körner oder Sintergranulate als Katalysatorträger) - entscheidend ist nur die Verbindung einer ausreichend hohen relativen Dichte der "grünen" (d.h. noch ungesinterten) Formkörper von mehr als 55 % mit einer optimal-homogenen Packungsstruktur der deagglomerierten Nano-Partikel. Eine solche Pulvertechnologie unter Verwendung des erfindungsgemäßen Nano-Korundes eliminiert in den geformten Produkten (Membranen, Beschichtungen,

Sintergranulate, Sinterformkörper) den defektbildenden Einfluß von Schwindungen, wie sie mit der Trocknung von Solen oder Gelen, der Umwandlung der Hydroxid in Al_2O_3 oder den Phasenumwandlungen des Al_2O_3 bei wachsender Temperatur bis zur Korundbildung verbunden sind.

Bei Abscheidung speziell von Korund-Schichten können wegen dieser verminderten Gesamt-Schwindung wie auch wegen der dann vielfältigeren Beschichtungsmöglichkeiten dickere Schichten erzeugt werden als im Rahmen der Sol/Gel-Verfahren. Gleichzeitig wird durch die geringe Partikelgröße des Nano-Korundes der von Sol-Gel-Prozessen bekannte Vorteil hoher Sinteraktivität aufrechterhalten. Auf diese Weise werden dichte Sinterkorundschichten mit Submikrometer-Gefügen mittlerer Korngröße $\leq 0,5 \mu\text{m}$ schon bei Temperaturen $\leq 1250^\circ\text{C}$ erzeugt.

Eine besonders vorteilhafte Ausschöpfung des hohen Potentials an Sinterfähigkeit, das Nanopartikel auszeichnet, ist dann gegeben, wenn es gelingt, eine möglichst ideale Homogenität der Partikelpackung in der abgeschiedenen, zunächst noch ungesinterten Schicht zu realisieren, z.B. durch Abscheidung der Partikel des hydrolysierten Soles oder aus einer Suspension ideal dispergierten Nano-Korundes per Elektrophorese. Bei entsprechender Homogenität der Partikelpackung, die natürlich auch mit anderen bekannten Verfahren zu erzielen ist, kann die Temperatur zur Herstellung dichter Sintergefüge auf Werte $\leq 1150^\circ\text{C}$ reduziert und die Korngröße des Sinterproduktes auf Werte $\leq 0,4 \mu\text{m}$ verringert werden.

Darüber hinaus sind elektrophoretische Prozesse natürlich auch zur Abscheidung von Beschichtungen aus Suspensionen der erfindungsgemäß kalzinierten Übergangsphasen oder des quasi-amorphen Al-Hydroxid-Zwischenproduktes nutzbar und können auch für poröse metallische Substrate angewandt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte weisen folgende hervorragende Merkmale auf, die teilweise an spezielle Herstellungsbedingungen gebunden sind:

- Nanoporöse Al_2O_3 -Sinterprodukte erfindungsgemäßer Herstellung können aus beliebigen Phasen des Al_2O_3 bestehen und zeigen einen mittleren Porendurchmesser von 0,5 - 2,5 nm bei mindestens 30 Vol.-% Porosität.
- Redispergierbarer Nano-Korund, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Nutzung von Keimen, die die Korundbildung fördern, ist gekennzeichnet durch einen Medianwert der Partikelgrößenverteilung $D_{50} < 100$ nm der volumenmäßigen Verteilung. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten ermöglichen eine enge Breite der Größenverteilung isometrisch geformter Partikel mit $D_{84} \leq 150$ nm.
- Erfindungsgemäß hergestellte und im Temperaturbereich zwischen 650 und 1250 °C gesintert poröse Al_2O_3 -Sinterprodukte (z.B. Filtrationsmembranen, Sintergranulate als Katalysatorträger) zeigen einen Phasenbestand von mehr als 80 % Korund verbinden mittlere Porengrößen von 10-100 nm mit einer offenen Porosität ≥ 30 Vol.-%. Der hohe Korundanteil ermöglicht eine hohe chemische und thermische Stabilität. Besonders vorteilhafte diesbezügliche Eigenschaften werden mit Korundanteilen > 96 % erreicht.
- Dichte, erfindungsgemäß hergestellte und bei Temperaturen ≤ 1250 °C gesinterte Korund-Schichten auf einem stofflich andersartigen Substrat (z.B. Metall), Granulate oder Sinterformkörper zeigen mittlere Korngrößen der Gefüge von nicht mehr als 0,5 μm , im Fall von Dichtesintertemperaturen ≤ 1150 °C werden noch feinere Gefügekorngrößen $\leq 0,4$ μm erzielt. Das Al_2O_3 der dichtgesinterten Produkte zeigt einen Korundanteil von 100 %.
- Dichte, erfindungsgemäß hergestellte Granulate oder Sinterformkörper, gesintert bei Temperaturen ≤ 1450 °C, bestehen aus Korund mit einer mittleren Korngröße des Gefüges $\leq 0,6$ μm .

Beste Weg zur Ausführung der Erfindung

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen erläutert.

Beispiel 1

Alle hier beschriebenen Versuche verzichten auf die Verwendung chlorhaltiger Precursor-Ausgangsstoffe.

Beispiel 1 beschreibt die Herstellung von pulverförmigem Nano-Korund aus einem anorganischen Precursor und unter Verwendung von Diaspor-Keimen. In 1000 ml einer inmolaren wäßrigen Aluminiumnitratlösung ($\text{pH} < 2$) wurden 5,1 g Diaspor-Kristalle ($< 0,1 \mu\text{m}$) dispergiert. Nach Erwärmung auf 75°C wurde zwecks Hydrolyse der Aluminiumverbindung eine Ammoniaklösung zugesetzt, bis ein Mol-Verhältnis $[\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{Al}^{3+}] = 2,5$ erreicht war; der pH-Wert stieg dabei auf 4,5. Nach dreitägiger Alterung wurde das keimhaltige Sol gefriergetrocknet und die trockene Substanz in einem Elektro-Ofen an Luft für 1 Stunde bei 850°C kalziniert. Die Pulverausbeute betrug in diesem Versuch 150 g und unterscheidet das Verfahren deutlich von in der Literatur beschriebenen Synthesen, die nur Kleinstmengen ergeben.

Das so gebildete Nano-Korundpulver weist röntgenographisch einen Korundgehalt zwischen 90 und 100 % auf (genauere Aussagen sind wegen der o.a. Schwierigkeiten der Messung nur unter größerem Aufwand möglich). Im Rasterelektronen-Mikroskop zeigt das Produkt eine typische Größe kugelförmiger Teilchen zwischen 25 und 60 nm. Nach einer 6stündigen Dispergierungsmahlung der wäßrigen Suspension ($\text{pH} = 4$) in einer schnellaufenden Horizontal-Rührwerkskugelmühle mit abriebarmen Mahlkugeln aus teilstabilisiertem ZrO_2 (+ 3 mol.-% Y_2O_3) und Abtrennen einer Minderheit von ca. 25 Vol.-% verbliebener Agglomerate mittels Zentrifugierung wird mittels Zeta-Sizer (Fa. Malvern, Meßprinzip: Photonenkorrelationsspektroskopie) eine volumenmäßig Partikelgrößenverteilung bestimmt, die durch folgende Parameter gekennzeichnet ist: $D_{16} = 47 \text{ nm}$, $D_{50} = 59 \text{ nm}$, $D_{84} = 65 \text{ nm}$ ($D_{90} = 67 \text{ nm}$).

Zum Vergleich seien die ebenfalls mit dem Zeta-Sizer der Fa. Malvern bestimmten Daten der volumenmäßigen Partikelverteilung einer Fraktion $< 0,2 \mu\text{m}$, abgetrennt aus einer der feinkörnigsten kommerziellen Tonrden (TM-DAR, Bohringer Chemicals Japan) angegeben; die Angaben in Klammern beziehen sich auf Vergleichsmessungen

der selben Probe mit der Zentrifuge SA-CP3 der Fa. Shimadzu: $D_{16} = 218$ nm (115 nm), $D_{50} = 244$ nm (140 nm), $D_{90} = 272$ nm (190 nm). Unabhängig von der begrenzten Exaktheit der unterschiedlichen Meßverfahren ist offensichtlich, daß das erfindungsgemäße Produkt einen qualitativen Sprung selbst gegenüber dieser Fraktion des kommerziellen Rohstoffes darstellt. Eine mit dem erfindungsgemäßen Produkt vergleichbare feinkörnigere Fraktion < 100 nm ist dagegen zu aus dem fortgeschrittenen kommerziellen Pulver gar nicht zu wirtschaftlich relevanten Anteilen zu gewinnen, da ihr Anteil offenbar weniger als 10 % ausmacht.

In einem zweiten Versuch wurde die Kalzinierungstemperatur auf 785°C vermindert. Selbst unter dieser Bedingung betrug der Korundgehalt des Produktes noch mehr als 60 %. Die nach der Dispergierungsmahlung bestimmte volumenmäßige Partikelgrößenverteilung war mit $D_{16} = 34$ nm, $D_{50} = 48$ nm, $D_{84} = 60$ nm deutlich feiner als im ersten Versuch.

Ein dritter Versuch entsprach in allen Bedingungen dem ersten, nur daß hier die klassierten Diaspor-Keime $< 0,1\text{ }\mu\text{m}$ durch eine gleiche Menge des (unklassierten) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Mahlproduktes der Dispergierungsmahlung des ersten Versuches ersetzt wurden. Nach Kalzinierung bei 850°C war der Phasenbestand so, wie für den ersten Versuch beschrieben. Bei unverändert gleichachsigem Charakter war die Partikelform eckiger mit ungleichmäßigen Kanten der Teilchen. Das Pulver wies eine im Vergleich zum ersten Versuch breitere Verteilung mit einem etwas größeren Medianwert von $D_{50} = 63$ nm bei $D_{84} = 81$ nm ($D_{90} = 86$ nm) auf.

Beispiel 2

Zur Sol/Gel-Herstellung eines nanoporösen amorphen Al_2O_3 -Sinterproduktes mit mittlerer Porengröße $< 2,5$ nm wurden 0,1 Mol Aluminium-Sec-Butylat (ASB) zunächst

mit 0,1 Mol Ethylacetoacetat (EtAc) komplexiert und anschließend in 0,5 Mol Isopropanol gelöst. Zwecks Hydrolyse wurde dieser organischen Precursor-Lösung bei Raumtemperatur tropfenweise eine Mischung von 0,3 Mol Wasser und 0,5 Mol Isopropanol zugegeben, so daß das Molverhältnis ASB : H₂O einen Wert von 1 : 3 erreichte. Die so hergestellte Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend erfolgte eine Alterung von weiteren 2 Stunden bei 95 °C unter fortgesetztem Rühren.

Das gebildete Sol wurde durch Tauchbeschichtung auf einem porösen Substrat aus α -Al₂O₃ abgeschieden. Das Infiltrieren des Sols in die oberen Schichten des Substrates ist mit einer gradierten Änderung des Feststoffgehaltes verbunden und löst den Übergang in den Gelzustand aus. Nach Trocknung und Kalzinieren an Luft entstanden Filtrationsmembranen folgender Struktur (die Porositätsmessung erfolgte an ungestützten [substratfreien] Sinterprodukten wie allgemein üblich):

Sintertemperatur - und Dauer	Porositäts- meßverfahren	Phasenbestan d	mittlere Porengrö ße	Porosität
400 °C / 2 h	N ₂ -Adsorption/- Desorption (ASAP-2000)	Al ₂ O ₃ (amorph)	1,76 nm	45 Vol.- %

Eine geringfügige Veränderung des Verfahrens und der Kalzinierungstemperatur führt zu Produkten ähnlicher Porengröße und Porosität, mit jedoch kristalliner Ausprägung des Al₂O₃. Zu diesem Zweck wurden 0,1 Mol Aluminium-Sec-Butylat (ASB) zunächst mit 0,1 Mol Ethylacetoacetat (EtAc) komplexiert und anschließend in 1 Mol Isopropanol gelöst. Zwecks Hydrolyse wurde diese organische Precursor-Lösung bei Raumtemperatur solange tropfenweise zu einer Mischung von HNO₃ und Wasser gegeben (Molverhältnis H₂O : HNO₃ = 100 : 0,5), bis ein Molverhältnis von ASB : H₂O

= 1 : 100 erreicht war. Die so hergestellte Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend erfolgte eine Alterung von weiteren 2 Stunden bei 95 °C unter fortgesetztem Rühren.

Das gebildete Sol zeigte einen pH-Wert von 4 und wurde auf dieselbe Weise auf einem porösen Substrat aus α -Al₂O₃ abgeschieden, getrocknet, kalziniert und charakterisiert wie oben beschrieben. Das Ergebnis ist:

Sintertemperatur- und Dauer	Porositäts- meßverfahren	Phasenbestand	mittlere Porengröße	Porosität
600 °C / 2 h	N ₂ -Adsorption/- Desorption (ASAP- 2000)	γ -Al ₂ O ₃	2,1 nm	40 Vol.-%

Beispiel 3

Zur Sol/Gel-Herstellung poröser Al₂O₃-Sinterprodukte, die bei einem Phasenbestand von mehr als 80 % Korund (α -Al₂O₃) mittlerer Porengrößen zwischen 10 und 100 nm aufweisen, wurden 0,1 Mol Aluminium-Sec-Butylat (ASB) zunächst mit 0,1 Mol Ethylacetoacetat (EtAc) komplexiert und anschließend in 1 Mol Isopropanol gelöst. Zwecks Hydrolyse wurde diese organische Precursor-Lösung bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer mit HNO₃ angesäuerten wäßrigen Suspension von Diaspor-Keimen (< 0,1 μ m) gegeben; die Menge der Diasporkeime betrug 10 Masse-% bezog n auf das schließlich synthetisierte Al₂O₃-Produkt, das Molverhältnis H₂O : HNO₃ war 100 : 0,1. Die tropfenweise Zugabe der Precursor-Lösung zur wäßrigen Suspension der Diasporkeime erfolgte solange, bis ein Molverhältnis von ASB : H₂O =

1 : 100 erreicht war. Die so hergestellte Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend erfolgte eine Alterung von weiteren 2 Stunden bei 95 °C unter fortgesetztem Rühren.

Das gebildete Sol zeigte einen pH-Wert von 4 und wurde durch Tauchbeschichtung auf einem porösen Substrat aus α -Al₂O₃ abgeschieden. Das Einsaugen des Sols in die oberen Schichten des Substrates ist mit einer gradierten Änderung des Feststoffgehaltes verbunden und löst den Übergang in den Gelzustand aus. Nach Trocknung und Kalzinieren bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft entstanden Filtrationsmembranen folgender Struktur (die Porositätsmessung erfolgte an ungestützten [substratfreien] Sinterprodukten wie allgemein üblich):

Sintertemperatur- und Dauer	Porositäts- meßverfahren	Phasenbestand	mittlere Porengrö- ße	Porosität
900 °C / 2 h	N ₂ -Adsorption/- Desorption (ASAP- 2000)	α -Al ₂ O ₃	11 nm	48 Vol.- %
1000 °C / 2 h	Hg-Porosimeter	α -Al ₂ O ₃	23 nm	39 Vol.- %

Beispiel 4

Zur pulvertechnischen Herstellung poröser α -Al₂O₃-Sinterprodukte mit Porengrößen zwischen 10 und 100 nm auf anorganischem Weg wurde ein Nano-Korundpulver

herg stellt wie im dritten Versuch des Beispiels 1. Nach der Dispergierungsmahlung wurde die Suspension bei einem Feststoffgehalt von 30 Masse-% durch Tauchbeschichtung auf einem porösen Substrat aus α - Al_2O_3 abgeschieden.

Nach Trocknung und Kalzinieren bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft entstanden Filtrationsmembranen folgender Struktur (die Porositätsmessung erfolgte an ungestützten [substratfreien] Sinterprodukten wie allgemein üblich):

Sinter temperatur- und Dauer	Porositäts- meßverfahren	Phasenbestand	mittlere Porengrö- ße	Porosität
1000 °C / 2 h	Hg-Porosimeter	α - Al_2O_3	21 nm	48 Vol.- %
1100 °C / 2 h	Hg-Porosimeter	α - Al_2O_3	26 nm	45 Vol.- %
1100 °C / 6 h	Hg-Porosimeter	α - Al_2O_3	45 nm	41 Vol.- %

Beispiel 5

Ein technologisch relevantes Kriterium für die wirkliche Redispergierbarkeit eines durch Glühung erzeugten Nanokorundpulvers ist dessen Verwendbarkeit in einem dichten Formgebungsprozeß und eine auf diesem Wege ermöglichte niedrige Dichtsinter temperatur des kompakten Formkörpers. In einem Beispiel zur Herstellung dichter Sinterkorundprodukte aus Nanokorund-Pulver wurde darüber hinaus besonderer Wert auf eine hohe Reinheit der Prozesse und Produkte gelegt, auf jegliche Dotierung zur Förderung des Dichtsinterns oder zur Begrenzung des Kornwachstums wurde verzichtet.

Die Synthese des Nanokorund-Pulvers erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben mit folgenden Abweichungen: (1) als anorganischer Rohstoff wurde hochreines Aluminiumnitrat verwendet ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Reinheit >99 %), (2) nach dreitägiger Alterung wurde der überwiegende Teil des Wasser durch Zentrifugierung abgetrennt und der verbleibende gelartige Bodensatz gefriergetrocknet, (3) für die auf 3 h verkürzte Dispergierungsmahlung der wäßrigen Suspension kalzinierten Pulvers in einer schnelllaufenden Horizontal-Rührwerkskugelmühle wurden handelsübliche hochreine Al_2O_3 -Mahlkugeln (Reinheit > 99,9 %) eingesetzt.

Im Vergleich mit der ursprünglichen Mahlsuspension, deren Feststoffgehalt 33 Masse-% betrug, verringert das Abtrennen der gröberen Bestandteile in der Zentrifuge den Feststoffgehalt der verbleibenden agglomeratfreien Suspension. Diese agglomeratfreie Pulver-Suspension wurde unter Nachregulierung des pH-Wertes auf 4,0 im Ultraschallbad 30 min gerührt und anschließend ohne weitere Veränderung ihres Feststoffgehaltes in einer Druckfiltrationsanlage filtriert. Nach einer Trocknung wurden die Proben 2 h an Luft bei 800°C vorgebrannt (Aufheizrate 0,5 K/min). Die Sinterung erfolgte bei 1285 °C für 2 h an Luft und führt zu einer Dichte von 3,95 g/cm³ (Bestimmung per Auftriebsmethode).

Die elektronenmikroskopische Beobachtung zeigte eine mittlere Korngröße von 0,6 µm, ermittelt per Linienschnittanalyse als das 1,56fache der mittleren Sehnenlänge. Die Vicker-Härte wurde auf einer polierten Fläche mit einer Prüflast des Indenters von 10 kg zu $\text{HV}_{10} = 2121 \pm 23$ bestimmt (Prüfung nach DIN EN ISO 6506-1). Dieser Wert liegt

um 50 - 100 Einheiten über den höchsten bisher für polierte Oberflächen von undotiertem Sinterkorund bekanntgewordenen HV10-Härten und unterstreicht die Vorteile der Verwendung des erfindungsgemäßen Nanokorundes zur Herstellung dichter Sinterkorundwerkstoffe hoher Härte bei niedriger Sintertemperatur.

Patentan prüch

1. Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100$ nm unter Zusatz von Keimen, welche in der abschließenden Glühung die Transformation zu Korund fördern, bei dem
 - als Ausgangsstoffe chlorfreie anorganische Precursoren in einem flüssigem Medium gelöst oder zu einem Sol verarbeitet werden,
 - diese Lösung oder das Sol durch Hinzufügen einer Base im Mol-Verhältnis Base : Precursor = 1 bis 3 hydrolysiert wird,
 - eine Alterung bei Temperaturen zwischen 60 und 98 °C für 1 bis 72 h erfolgt,
 - eine anschließende Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650 °C zur Überführung des hydrolysierten Precursors in eine quasi-amorphe Zwischenphase und schließlich in Übergangstonerden,
 - und eine weitere Glühung zur Überführung in die Korundphase mittels weiterer Temperaturerhöhung auf ≤ 950 °C durchgeführt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100$ nm unter Zusatz von Keimen, welche in der abschließenden Glühung die Transformation zu Korund fördern, bei dem
 - als Ausgangsstoffe organische Precursoren in einem flüssigen Medium zu einer Lösung oder einem Sol verarbeitet werden,
 - wonach die Hydrolyse entweder unter Wasserüberschuß durch Hinzufügen der Precursor-Lösung oder des Precursor-Sols zu Wasser bei einem Molverhältnis Wasser : Precursor > 3 und unter Zusatz einer zu pH = 3-5 führenden Säure erfolgt oder durch Zugabe einer auf ein Molverhältnis Wasser : Precursor ≤ 3 begrenzten Wassermenge zu dem in diesem Fall mit komplexbildenden Liganden zu versetzenden Precursor-Sol oder der Precursor-Lösung,
 - eine Alterung bei Temperaturen von ≤ 50 °C innerhalb von 5 h und anschließend eine Alterung bei Temperaturen von 80 bis 98 °C innerhalb von 1 bis 24 h erfolgt,

- in der anschließenden Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650 °C zur Überführung des hydrolysierten Precursors in eine quasi-amorphe Zwischenphase und schließlich in Übergangstonerden,
 - und die weitere Glühung zur Überführung in die Korundphase mittels weiterer Temperaturerhöhung auf ≤ 950 °C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Kalzinierung bei Temperaturen von 400 bis 600 °C für 0,5 bis 2 h und die Glühung zur Korundbildung durch Temperaturerhöhung auf 650 – 900 °C für 0,5 bis 1 h durchgeführt wird.
 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die gebildeten Übergangstonerden und/oder der Korund gemahlen werden.
 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Mahlung der gebildeten Übergangstonerden und/oder des Korund in einer organischen Flüssigkeit durchgeführt wird.
 6. Nano-Korund-Pulver, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, die einen Medianwert der Partikelgrößenverteilung $D_{50} < 100$ nm aufweisen.
 7. Nano-Korund-Pulver nach Anspruch 6, die eine enge Breite der Größenverteilung isometrisch geformter Partikel $D_{84} \leq 150$ nm, weniger als 0,05 Ma.-% Chlor in der Zusammensetzung aufweisen, zu mindestens 60 % aus α -Aluminiumoxid bestehen und redispergierbar sind.
 8. Verwendung von Nano-Korund-Pulver nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von gesinterten Korund-Produkten in Form von dichten oder porösen kompakten Körpern, Schichten oder Granulaten, wobei Korund-Granulate oder Sinterkorundformkörper mit einer mittleren Korngröße des Gefüges von $\leq 0,6$ μ m bei Temperaturen ≤ 1450 °C dichtgesintert, verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols eine Gelbildung oder eine flüssige Formgebung durchgeführt wird, danach die Trocknung, Kalzinierung und Glühung erfolgt und nach der Glühung eine Sinterung bei Temperaturen oberhalb der Korundbildungstemperatur durchgeführt wird.
10. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate, bei dem die Partikel des hydrolysierten Sols, hergestellt nach Anspruch 1 oder 2, oder die Partikel einer Suspension von Nano-Korunden, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, elektrophoretisch auf den metallischen Substraten abgeschieden und anschließend der Glühung unterzogen werden.
11. Verfahren zur Herstellung von gesinterten porösen oder dichten Korund-Schichten nach Anspruch 1 oder 2, bei dem nach der Alterung die Lösung oder das Sol auf ein Substrat aufgebracht wird und danach die Trocknung, Kalzinierung und Glühung durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols das Material auf einem Substrat abgeschieden wird, wobei die Abscheidung der Schichten unter Gelbildung erfolgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, bei dem nach der Glühung zur Korundsynthese eine Sinterung bei Temperaturen oberhalb der Korundbildungstemperatur durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, bei dem nach der Glühung mindestens eine weitere Beschichtung und mindestens eine weitere Glühung durchgeführt wird.
15. Al_2O_3 -Sinterprodukte, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 11, 13, 14, 15 oder 16, bei denen durch Glühung bei 650 bis 1250 °C ein Phasenbestand von

m hr als 80 % Korund und eine mittlere Porengröße von 10 - 100 nm bei ein r Porosität von ≥ 30 Vol.-% vorliegt.

16. Dichte Sinter-Korund-Schichten, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und 11 bis 16, auf einem stofflich andersartigen Substrat, bei denen durch Sintern bei einer Temperatur von ≤ 1250 °C eine mittlere Korngröße des Gefüges von $\leq 0,5$ μm vorliegt.

17. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al_2O_3 -Sinterprodukten, bei dem

- als Ausgangsstoffe chlorfreie anorganische Precursoren in einem flüssigem Medium gelöst oder zu einem Sol verarbeitet werden,
- diese Lösung oder das Sol durch Hinzufügen einer Base im Mol-Verhältnis Base : Precursor = 1 bis 3 hydrolysiert wird,
- eine Alterung bei Temperaturen zwischen 60 und 98 °C für 1 bis 72 h erfolgt,
- eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 750 °C zur Überführung des hydrolysierten Precursors in Aluminiumoxid durchgeführt wird.

18. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al_2O_3 -Sinterprodukten, bei dem

- als Ausgangsstoffe organische Precursoren in einem flüssigen Medium zu einer Lösung oder einem Sol verarbeitet werden,
- wonach die Hydrolyse entweder unter Wasserüberschuß durch Hinzufügen der Precursor-Lösung oder des Precursor-Sols zu Wasser bei einem Molverhältnis Wasser : Precursor > 3 und unter Zusatz einer zu pH = 3-5 führenden Säure erfolgt oder durch Zugabe einer auf ein Molverhältnis Wasser : Precursor ≤ 3 begrenzten Wassermenge zu dem in diesem Fall mit komplexbildenden Liganden zu versetzenden Precursor-Sol oder der Precursor-Lösung,
- eine Alterung bei Temperaturen von ≤ 50 °C innerhalb von 5 h und anschließend eine Alterung bei Temperaturen von 80 bis 98 °C innerhalb von 1 bis 24 h erfolgt,

- in anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 750 °C durch Überführung des hydrolysierten Precursors in Aluminiumoxid durchgeführt wird.

19. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Schichten nach Anspruch 19 oder 20, bei dem nach der Alterung die Lösung oder das Sol auf ein Substrat aufgebracht und danach die Trocknung und Kalzinierung durchgeführt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols das Material auf einem Substrat abgeschieden wird, wobei die Abscheidung der Schichten unter Gelbildung erfolgt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, bei dem der Lösung oder dem Sol Keime einer Übergangstonerde zugesetzt werden.
22. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate, bei dem die Partikel des hydrolysierten Sols, hergestellt nach Anspruch 19 oder 20, oder die Partikel einer Suspension der nach Anspruch 19 oder 20 hergestellten nanoporösen Aluminiumoxide elektrophoretisch auf den metallischen Substraten abgeschieden werden.
23. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate nach Anspruch 24, bei dem nach der elektrophoretischen Abscheidung der Partikel eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 350 – 750 °C durchgeführt wird.
24. Nanoporöse Al_2O_3 -Sinterprodukte, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 25, bei denen ein mittlerer Porendurchmesser im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm bei einer Porosität von ≥ 30 Vol.-% vorliegt.

PCT-ANTRAG

Original (für EINREICHUNG) - gedruckt am 21.04.2000 12:19:10 PM

0	Vom Anmeldeamt auszufüllen	
0-1	Internationales Aktenzeichen.	
0-2	Internationales Anmeldedatum	
0-3	Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"	
0-4	Formular - PCT/RO/101 PCT-Antrag	
0-4-1	erstellt durch Benutzung von	PCT-EASY Version 2.90 (aktualisiert 15.10.1999)
0-5	Antragssuchen Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird	
0-6	(Vom Anmelder gewähltes) Anmeldeamt	Deutsches Patent- und Markenamt (RO/DE)
0-7	Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	9905/PCT
I	Bezeichnung der Erfindung	VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALUMINIUMOXIDEN UND DARAUS HERGESTELLTEN PRODUKTEN
II	Anmelder	nur Anmelder
II-1	Diese Person ist	Alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US
II-2	Anmelder für	
II-4	Name	FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
II-5	Anschrift:	Fraunhofer-Patentstelle Herrn Lauermann Leonrodstr. 54 D-80636 München Deutschland
II-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
II-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
II-8	Telefonnr.	0049 89 1205 647
II-9	Telefaxnr.	0049 89 1205 467

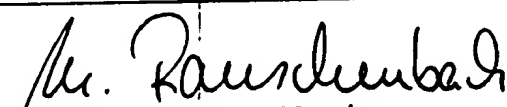
PCT-ANTRAG

Original (für EINREICHUNG) - gedruckt am 21.04.2000 12:19:10 PM

III-1	Anmelder und/oder Erfinder	
III-1-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-1-2	Anmelder für	Nur US
III-1-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	KRELL, Andreas
III-1-5	Anschrift:	Altkaitz 7 D-01217 Dresden Deutschland
III-1-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	DE
III-1-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
III-2	Anmelder und/oder Erfinder	
III-2-1	Diese Person ist	Anmelder und Erfinder
III-2-2	Anmelder für	Nur US
III-2-4	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	MA, Hongwei
III-2-5	Anschrift:	Birkwitzer Weg 11 D-01257 Dresden Deutschland
III-2-6	Staatsangehörigkeit (Staat)	CN
III-2-7	Sitz/Wohnsitz (Staat)	DE
IV-1	Anwalt oder gemeinsamer Vertreter; oder besondere Zustellanschrift Die unten bezeichnete Person ist/wird hiermit bestellt, um den (die) Anmelder vor den internationalen Behörden zu vertreten, und zwar als:	Anwalt
IV-1-1	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	RAUSCHENBACH, Marion
IV-1-2	Anschrift:	PF 27 01 75 D-01172 Dresden Deutschland
IV-1-3	Telefonnr.	0351/4033172
IV-1-4	Telefaxnr.	0351/4033172
IV-1-5	e-mail	M.RauPAT@t-online.de
V	Bestimmung von Staaten	
V-1	Regionales Patent (andere Schutzrechtsarten oder Verfahren sind ggf. in Klammern nach der (den) betreffenden Bestimmung(en) angegeben)	EP: AT DE FR GB IT NL und jeder weitere Staat, der Mitgliedsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und Vertragsstaat des PCT ist (ausser BE CH&LI CY DK ES FI GR IE LU MC PT SE)
V-2	Nationales Patent (andere Schutzrechtsarten oder Verfahren sind ggf. in Klammern nach der (den) betreffenden Bestimmung(en) angegeben)	US

PCT-ANTRAG

Original (für EINREICHUNG) - gedruckt am 21.04.2000 12:19:10 PM

V-5	Erklärung bzgl. v rs rglicher Bestimmungen Zusätzlich zu den unter Punkten V-1, V-2 and V-3 vorgenommenen Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der nachstehend unter Punkt V-6 angegebenen Staaten. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt.		
V-6	Staaten, die von der Erklärung über vorsorgliche Bestimmungen ausgenommen werden	KEINE	
VI-1	Priorität einer früheren nationalen Anmeldung beansprucht		
VI-1-1	Anmeldedatum	14 Mai 1999 (14.05.1999)	
VI-1-2	Aktenzeichen	199 22 492.7	
VI-1-3	Staat	DE	
VI-2	Ersuchen um Erstellung eines Prioritätsbeleges Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der in der (den) nachstehend genannten Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln:	VI-1	
VII-1	Gewählte internationale Recherchenbehörde	Europäisches Patentamt (EPA) (ISA/EP)	
VIII	Kontrolliste	Anzahl der Blätter	Elektronische Datei(en) beigelegt
VIII-1	Antrag	4	-
VIII-2	Beschreibung	30	-
VIII-3	Ansprüche	5	-
VIII-4	Zusammenfassung	1	9905zus.txt
VIII-5	Zeichnung(en)	0	-
VIII-7	INSGESAMT	40	
	Beigelegte Unterlagen	Unterlage(n) in Papierform beigelegt	Elektronische Datei(en) beigelegt
VIII-8	Blatt für die Gebührenberechnung	✓	-
VIII-16	PCT-EASY-Diskette	-	Diskette
VIII-18	Nr. der Abb. der Zeichn., die mit der Zusammenf. veröffentlicht werden soll		
VIII-19	Sprache der int. Anmeldung	Deutsch	
IX-1	Unterschrift des Anmelders oder Anwalts		
IX-1-1	Name (FAMILIENNAME, Vorname)	RAUSCHENBACH, Marion	

PCT-ANTRAG

Original (für EINREICHUNG) - gedruckt am 21.04.2000 12:19:10 PM

VOM ANMELDEAMT AUSZUFÜLLEN

10-1	Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung	
10-2	Zeichnung(en):	
10-2-1	Eingegangen	
10-2-2	Nicht eingegangen	
10-3	Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingeg. Unterlage(n) oder Zeichnung(en) zur Vervollständigung dieser int. Anmeldung	
10-4	Datum des fristgerechten Eingangs der Berichtigung nach PCT Artikel 11(2)	
10-5	Internationale Recherchenbehörde	ISA/EP
10-6	Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben	

VOM INTERNATIONALEN BÜRO AUSZUFÜLLEN

11-1	Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim internationalen Büro	
------	---	--

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. November 2000 (23.11.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/69790 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01F 7/02, 7/34,
C04B 35/10, C25D 13/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01310

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. April 2000 (21.04.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 22 492.7 14. Mai 1999 (14.05.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Fraunhofer-Patentstelle,
Herrn Lauermann, Leonrodstrasse 54, D-80636 München
(DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRELL, Andreas**
[DE/DE]; Altkaitz 7, D-01217 Dresden (DE). **MA, H ng-**
wei [CN/DE]; Birkwitzer Weg 11, D-01257 Dresden (DE).

(74) Anwalt: **RAUSCHENBACH, Marion**; PF 27 01 75,
D-01172 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaat (national): US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
DE, FR, GB, IT, NL).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 26. April 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING ALUMINUM OXIDES AND PRODUCTS OBTAINED ON THE BASIS THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALUMINIUMOXIDEN UND DARAUS HERGESTELLTE PRO-
DUKTE

(57) Abstract: The invention relates to the field of technical ceramics and specifically relates to a method of synthesis for aluminum oxides of different crystalline structure and to the products obtained by said method. The aim of the invention is to provide a method of producing redispersible nanoparticulate corundum and nanoporous Al₂O₃ sintered products, said method using precursors and being viable on a commercial scale. To this aim, inter alia, a method of producing redispersible nanoparticulate corundum of an average particle size of D₅₀ < 100 nm is used which method includes the addition of crystal nuclei. According to said method, organic or chlorine-free inorganic precursors are dissolved or processed to a sol and hydrolyzed. The substance is then dried and calcinated at temperatures of between 350 and 650 °C and is then further heated by increasing the temperature to ≤ 950 °C. The aim of the invention is also attained by using a method of producing nanoporous Al₂O₃ sintered products according to which organic or chlorine-free inorganic precursors are dissolved or processed to a sol and hydrolyzed. The substance is then dried and calcinated at temperatures of between 350 and 750 °C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der technischen Keramik und betrifft ein Syntheseverfahren für Aluminiumoxide unterschiedlicher Kristallstruktur und daraus hergestellte Produkte. Aufgabe der Erfindung ist die Beschreibung eines auf Precursoren aufbauenden und für technische Maßstäbe handhabbaren Verfahrens zur Herstellung von redispersierbarem Nano-Korund und von nanoporösen Al₂O₃-Sinterprodukten. Die Aufgabe wird unter anderem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von redispersierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße D₅₀ < 100 nm unter Zusatz von Keimen, bei dem organische oder chlorfreie anorganische Precursoren gelöst oder zu einem Sol verarbeitet und hydrolysiert werden, eine anschließende Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650 °C, und eine weitere Glühung mittels weiterer Temperaturerhöhung auf ≤ 950 °C durchgeführt wird. Die Aufgabe wird weiterhin unter anderem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al₂O₃-Sinterprodukten, bei dem organische oder chlorfreie anorganische Precursoren gelöst oder zu einem Sol verarbeitet und hydrolysiert werden und eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 750 °C durchgeführt wird.

WO 00/69790 A3

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERMITTLUNG DES
INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS
ODER DER ERKLÄRUNG

(Regel 44.1 PCT)

An

Rauschenbach, Marion
z.H. RAUSCHENBACH, M.
Postfach 27 01 75
D-01172 Dresden
GERMANY

EINGEGANGEN
05. DEZ. 2000
M Rauschenbach

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)

28/11/2000

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts

9905/PCT

WEITERES VORGEHEN

siehe Punkte 1 und 4 unten

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/ 01310

Internationales Anmeldedatum

(Tag/Monat/Jahr)

21/04/2000

Anmelder

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT

1. ☒ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationale Recherchenbericht erstellt wurde und ihm hiermit übermittelt wird.

Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19:

Der Anmelder kann auf eigenen Wunsch die Ansprüche der internationalen Anmeldung ändern (siehe Regel 46):

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Die Frist zur Einreichung solcher Änderungen beträgt üblicherweise zwei Monate ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts; weitere Einzelheiten sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

Wo sind Änderungen einzureichen?

Unmittelbar beim Internationalen Büro der WIPO, 34, CHEMIN des Colombettes, CH-1211 Genf 20,
Telefaxnr.: (41-22) 740.14.35

Nähere Hinweise sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

2. ☐ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird und daß ihm hiermit die Erklärung nach Artikel 17(2)a übermittelt wird.

3. ☐ Hinsichtlich des Widerspruchs gegen die Entrichtung einer zusätzlichen Gebühr (zusätzlicher Gebühren) nach Regel 40.2 wird dem Anmelder mitgeteilt, daß

☐ der Widerspruch und die Entscheidung hierüber zusammen mit seinem Antrag auf Übermittlung des Wortlauts sowohl des Widerspruchs als auch der Entscheidung hierüber an die Bestimmungsbüro dem Internationalen Büro übermittelt worden sind.

☐ noch keine Entscheidung über den Widerspruch vorliegt; der Anmelder wird benachrichtigt, sobald eine Entscheidung getroffen wurde.

4. **Weiteres Vorgehen:** Der Anmelder wird auf folgendes aufmerksam gemacht:

Kurz nach Ablauf von **18 Monaten** seit dem Prioritätsdatum wird die internationale Anmeldung vom Internationalen Büro veröffentlicht. Will der Anmelder die Veröffentlichung verhindern oder auf einen späteren Zeitpunkt verschieben, so muß gemäß Regel 90 bis bzw. 90^{bis} vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung eine Erklärung über die Zurücknahme der internationalen Anmeldung oder des Prioritätsanspruchs beim Internationalen Büro eingehen.

Innerhalb von **19 Monaten** seit dem Prioritätsdatum ist ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung einzureichen, wenn der Anmelder den Eintritt in die nationale Phase bis zu 30 Monaten seit dem Prioritätsdatum (in manchen Ämtern sogar noch länger) verschieben möchte.

Innerhalb von **20 Monaten** seit dem Prioritätsdatum muß der Anmelder die für den Eintritt in die nationale Phase vorgeschriebenen Handlungen vor allen Bestimmungsbüro vornehmen, die nicht innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum in der Anmeldung der einer nachträglichen Auswahlklärung ausgewählt wurden oder nicht ausgewählt werden konnten, da für sie Kapitel II des Vertrages nicht verbindlich ist.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Trudy Thoen-de Jong

ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220

Diese Anmerkungen sollen grundlegende Hinweise zur Einreichung von Änderungen gemäß Artikel 19 geben. Diesen Anmerkungen liegen die Erfordernisse des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT), der Ausführungsordnung und der Verwaltungsvorschriften zu diesem Vertrag zugrunde. Bei Abweichungen zwischen diesen Anmerkungen und obengenannten Texten sind letztere maßgebend. Nähere Einzelheiten sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, einer Veröffentlichung der WIPO, zu entnehmen.

Die in diesen Anmerkungen verwendeten Begriffe "Artikel", "Regel" und "Abschnitt" beziehen sich jeweils auf die Bestimmungen des PCT-Vertrags, der PCT-Ausführungsordnung bzw. der PCT-Verwaltungsvorschriften.

HINWEISE ZU ÄNDERUNGEN GEMÄSS ARTIKEL 19

Nach Erhalt des internationalen Recherchenberichts hat der Anmelder die Möglichkeit, einmal die Ansprüche der internationalen Anmeldung zu ändern. Es ist jedoch zu betonen, daß, da alle Teile der internationalen Anmeldung (Ansprüche, Beschreibung und Zeichnungen) während des internationalen vorläufigen Prüfungsverfahrens geändert werden können, normalerweise keine Notwendigkeit besteht, Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 einzureichen, außer wenn der Anmelder z.B. zum Zwecke eines vorläufigen Schutzes die Veröffentlichung dieser Ansprüche wünscht oder ein anderer Grund für eine Änderung der Ansprüche vor ihrer internationalen Veröffentlichung vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, daß ein vorläufiger Schutz nur in einigen Staaten erhältlich ist.

Welche Teile der internationalen Anmeldung können geändert werden?

Im Rahmen von Artikel 19 können nur die Ansprüche geändert werden.

In der internationalen Phase können die Ansprüche auch nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert (oder nochmals geändert) werden. Die Beschreibung und die Zeichnungen können nur nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert werden.

Beim Eintritt in die nationale Phase können alle Teile der internationalen Anmeldung nach Artikel 28 oder gegebenenfalls Artikel 41 geändert werden.

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Innerhalb von zwei Monaten ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts oder innerhalb von sechzehn Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft. Die Änderungen gelten jedoch als rechtzeitig eingereicht, wenn sie dem Internationalen Büro nach Ablauf der maßgebenden Frist, aber noch vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung (Regel 46.1) zugehen.

Wann sind Änderungen nicht einzureichen?

Die Änderungen können nur beim Internationalen Büro, nicht aber beim Anmeldeamt oder der Internationalen Recherchenbehörde eingereicht werden (Regel 46.2).

Falls ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung eingereicht wurde/wird, siehe unten.

In welcher Form können Änderungen erfolgen?

Eine Änderung kann erfolgen durch Streichung eines oder mehrerer ganzer Ansprüche, durch Hinzufügung eines oder mehrerer neuer Ansprüche oder durch Änderung des Wortlauts eines oder mehrerer Ansprüche in der eingereichten Fassung.

Für jedes Anspruchsblatt, das sich aufgrund einer oder mehrerer Änderungen von dem ursprünglich eingereichten Blatt unterscheidet, ist ein Ersatzblatt einzureichen.

Alle Ansprüche, die auf einem Ersatzblatt erscheinen, sind mit arabischen Ziffern zu numerieren. Wird ein Anspruch gestrichen, so brauchen die anderen Ansprüche nicht neu numeriert zu werden. Im Fall einer Neunummerierung sind die Ansprüche fortlaufend zu numerieren (Verwaltungsvorschriften, Abschnitt 205 b)).

Die Änderungen sind in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Welche Unterlagen sind den Änderungen beizufügen?

Begleitschreiben (Abschnitt 205 b)):

Die Änderungen sind mit einem Begleitschreiben einzureichen.

Das Begleitschreiben wird nicht zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht. Es ist nicht zu verwechseln mit der "Erklärung nach Artikel 19(1)" (siehe unten, "Erklärung nach Artikel 19 (1)").

Das Begleitschreiben ist nach Wahl des Anmelders in englischer oder französischer Sprache abzufassen. Bei englischsprachigen internationalen Anmeldungen ist das Begleitschreiben aber ebenfalls in englischer, bei französischsprachigen internationalen Anmeldungen in französischer Sprache abzufassen.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9905/PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 00/ 01310	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/04/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 14/05/1999
Anmelder FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 5 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprach durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☒ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Z** ichtnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine d r Abb.

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. 9-24
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 9-24

Der Wortlaut der Ansprüche 9-24 ist derartig, dass es zu einem Klarheitseinwand gemäss Artikel 6 des PCT führt und damit keine sinnvolle Recherche für diesen Ansprüche durchführbar ist:

Anspruch 9: die Sinterung ist keine bevorzugte Ausführungsform der Verfahren der Ansprüche 1 oder 2,

Anspruch 10: gemäss den Ansprüchen 1-4 wird keine Suspension von Teilchen hergestellt,

Anspruch 11: mittels des Verfahren der Ansprüche 1 oder 2 werden keine Korund-Schichten erhalten; mit den in Anspruch 11 erwähnten Stufen werden keine gesinterten Schichten hergestellt,

Ansprüche 12-16 und 19-24: falsche Rückbeziehung führt zu einer unklaren Angabe des Gegenstandes,

Ansprüche 17 und 18: die erwähnten Verfahrenstufen führen nicht zur Herstellung von Sinterprodukten.

Folglich wurde die Recherche gerichtet auf die Ansprüche 1-8, welche das in Artikel 6 PCT genannte Klarheitserfordernis erfüllen.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01F7/02 C01F7/34 C04B35/10 C25D13/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01F C04B C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 16 523 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 28. November 1991 (1991-11-28) Spalte 2, Zeile 47 - Zeile 53; Ansprüche	6-8
A	---	2-5
X	WO 95 12547 A (MEYER ARNOLD ;NOWECK KLAUS (DE); RWE DEA AG (DE); SCHIMANSKI JUERG) 11. Mai 1995 (1995-05-11) Ansprüche; Beispiel 20	6-8
X	EP 0 554 908 A (NORTON CO) 11. August 1993 (1993-08-11) Anspruch 1	6,7
A	---	1-8
	DE 44 07 296 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 7. September 1995 (1995-09-07) Spalte 4, Zeile 40 - Spalte 5, Zeile 10; Ansprüche	

	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28. 11. 00

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zalm, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 294 208 A (MINNESOTA MINING & MFG) 7. Dezember 1988 (1988-12-07) das ganze Dokument ---	1-5
A	US 4 259 311 A (SHAH ISHWARLAL D) 31. März 1981 (1981-03-31) das ganze Dokument ---	7
A	US 4 562 059 A (ASAOKA SACHIO ET AL) 31. Dezember 1985 (1985-12-31) das ganze Dokument -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 00/01310

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4116523	A	28-11-1991	DE 4116522 A	28-11-1991
WO 9512547	A	11-05-1995	DE 4337643 C	03-08-1995
			AU 7690394 A	23-05-1995
			DE 59409056 D	10-02-2000
			EP 0726877 A	21-08-1996
			US 6030599 A	29-02-2000
EP 0554908	A	11-08-1993	AT 139982 T	15-07-1996
			AU 650382 B	16-06-1994
			AU 3201293 A	12-08-1993
			BR 9300492 A	10-08-1993
			CA 2088282 A	06-08-1993
			DE 69303383 D	08-08-1996
			DE 69303383 T	06-02-1997
			JP 2944839 B	06-09-1999
			JP 5345611 A	27-12-1993
			MX 9300682 A	29-07-1994
			US 6048577 A	11-04-2000
DE 4407296	A	07-09-1995	KEINE	
EP 0294208	A	07-12-1988	CA 1317978 A	18-05-1993
			DE 3883083 A	16-09-1993
			DE 3883083 T	10-03-1994
			ES 2058281 T	01-11-1994
			JP 2756258 B	25-05-1998
			JP 63319249 A	27-12-1988
			KR 9508593 B	03-08-1995
			US 4954462 A	04-09-1990
			US 5185299 A	09-02-1993
US 4259311	A	31-03-1981	KEINE	
US 4562059	A	31-12-1985	KEINE	

Applicant's or agent's file reference 9905/PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/01310	International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)	Priority date (day/month/year) 14 May 1999 (14.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C04B 35/00		
Applicant FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.		

1.	This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2.	This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>7</u> sheets.
3.	This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input checked="" type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 04 December 2000 (04.12.00)	Date of completion of this report 09 July 2001 (09.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/01310

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-10,12-30, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages 11,11a, filed with the letter of 09 June 2001 (09.06.2001)
- ☒ the claims:
pages 1-23, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/01310

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

- ☐ the entire international application.
- ☒ claims Nos. 8-23

because:

- ☐ the said international application, or the said claims Nos. _____
relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

- ☐ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. _____
are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

- ☐ the claims, or said claims Nos. _____ are so inadequately supported
by the description that no meaningful opinion could be formed.

- ☒ no international search report has been established for said claims Nos. 8-23

2. A meaningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:

- ☐ the written form has not been furnished or does not comply with the standard.
- ☐ the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 00/01310

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: Box III

This report deals only with Claims 1-7, which are covered by the international search report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 00/01310

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The application relates to two processes for the chemical synthesis of redispersible nanocorundum powders, which allow the use of two different groups of starting substances (inorganic (Claim 1) and organic (Claim 2)). The resulting product is covered by Claim 6, and the use of the nanocorundum powders is covered by Claim 7.

The prior art does not mention anything about the production or even the possibility of producing redispersible nanocorundum powders with a particle size of < 100 nm or $D_{84} < 150$ nm and containing $< 0.05\%$ by mass chlorine.

DE 4116523 describes a process for producing α -corundum by the hydrolytic condensation of aluminium compounds. One of the drawbacks of this process is that the corundum powders fuse to a greater extent at high temperatures (above 900°C ; the example mentions a temperature of 1100°C) and exhibit particle growth.

Claims 3-5 define preferred embodiments of the process.

Claims 1-7 meet the requirements of novelty and inventive step. There are no doubts regarding industrial applicability.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

RAUSCHENBACH, Marion
Postfach 27 01 75
D-01172 Dresden
ALLEMAGNE

EINGEGANGEN
10. JULI 2001
Rauschenbach

PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS

(Regel 71.1 PCT)

Absenddatum
(Tag/Monat/Jahr) 09.07.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
9905/PCT

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE00/01310

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
21/04/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
14/05/1999

Anmelder

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ..et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Koutsoftas, P

Tel. +49 89 2399-7273



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Akt nzeichen des Anmelders oder Anwalts 9905/PCT	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des international n vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01310	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 14/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C04B35/00		
Anm lder FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ..et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☒ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 04/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Vathilakis, S Tel. Nr. +49 89 2399 8585 

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01310

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-10,12-30 ursprüngliche Fassung

11,11a eingegangen am 09/06/2001 mit Schreiben vom 07/06/2001

Patentansprüche, Nr.:

1-23 eingegangen am 12/05/2001 mit Schreiben vom 11/05/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung, Seiten:
 - ☐ Ansprüche, Nr.:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01310

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

1. Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erfinderischer Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:

☐ die gesamte internationale Anmeldung.

☒ Ansprüche Nr. 8-23.

Begründung:

☐ Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (*genaue Angaben*):

☐ Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (*machen Sie hierzu nachstehend genaue Angaben*) oder die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte (*genaue Angaben*):

☐ Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.

☒ Für die obengenannten Ansprüche Nr. 8-23 wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.

2. Eine sinnvolle internationale vorläufige Prüfung kann nicht durchgeführt werden, weil das Protokoll der Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenzen nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard entspricht:

☐ Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

☐ Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

V. Begründung der Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01310

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

Zu Punkt III

Dieser Bericht bezieht sich nur auf die Ansprüche 1-7, die vom Internationalen Recherchebericht erfaßt wurden.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Die Anmeldung betrifft zwei chemische Syntheseverfahren von redispergierbarem Nano-Korund Pulver, wobei von zwei unterschiedlichen Gruppen von Ausgangsstoffen ausgegangen werden kann (Anspruch 1 - anorganisch; Anspruch 2- organisch). Das im Ergebnis entstehende Produkt wird von Anspruch 6, und die Verwendung der Nano-Korund-Pulver vom Anspruch 7 unter Schutz gestellt.

Im Stand der Technik fehlen alle Hinweise auf eine Herstellung oder zumindest Herstellbarkeit von redispergierbarem Nano-Korund Pulver mit einer volumenmäßigen Partikelgröße $< 100 \text{ nm}$ oder $D_{84} < 150 \text{ nm}$ und $< 0,05 \text{ Ma\% Chlor}$.

Bekannt ist nach der DE 4116523 auch ein Verfahren zur Herstellung von Alpha-Korund durch hydrolytische Kondensation von Aluminium- Verbindungen. Nachteilig ist aber bei diesem Verfahren unter anderem, daß die Korundpulver bei hohen Temperaturen ($> 900^\circ\text{C}$, z.B. 1100°C im Beispiel) stärker versintern und dabei Partikelwachstum zeigen.

Die Ansprüche 3-5 stellen bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens dar. Die Ansprüche 1-7 erfüllen daher die Erfordernisse der Neuheit und erfinderischer Tätigkeit. Die gewerbliche Anwendbarkeit steht außer Frage.

volumenmäßig in Verteilung im Bereich 130-170 nm liegt und somit gegenüber den feinkörnigsten kommerziellen Tonern nicht verringert werden konnte. Die verwendeten Keime werden als "daraus [aus dieser Synthese] hergestelltes nanokristallines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ " beschrieben, ohne die Eigenschaften näher zu quantifizieren.

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und Hämatit-Keime wurden auch im Rahmen der glycothermalen Synthese von Korundpartikeln ausgehend von in Butandiol gelöstem Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) verwendet. Zwar konnte die Partikelgröße des gebildeten Korundes durch eine wachsende Konzentration von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keimen von 3-4 μm auf schließlich 100-200 nm vermindert werden, die Herstellung von Nano-Korund war jedoch nicht möglich.

Bekannt ist nach der DE 41 16 523 A1 auch ein Verfahren zur Herstellung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch hydrolytische Kondensation von Aluminium-Verbindungen. Danach werden hydrolysierbare Aluminiumverbindungen vor der Hydrolyse mit β -Diketonen in Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen überführt, anschließend werden diese Verbindungen kondensiert und auf relativ hohe Temperaturen $> 900^\circ\text{C}$, z.B. 1100°C , erhitzt.

Ebenfalls bekannt ist nach WO 95/12547 ein Verfahren zur Herstellung von wasserdispergierbaren Tonerdehydraten böhmischer Struktur und Anwendung derselben. Es werden kolloidale Dispersionen mit einem pH-Wert zwischen 3 und 7 hergestellt, in denen der Böhmit bzw. der Pseudoböhmit in nanokristallinen Strukturen vorliegt. Ein daraus hergestelltes Korund-Poliermittel zeigt röntgenografisch bestimmt Kristallitgrößen von 60 – 90 nm; Angaben zur Partikelgröße werden nicht gemacht.

Nach der EP 0 554 908 A1 sind feine SiO_2 -beschichtete α -Aluminiumoxid-Pulver, ihre Herstellung und Verwendung bekannt. Dieses Nano-Pulver aus α -Aluminiumoxid kann aus Böhmit-Gel, welches mit einem Grenzschicht-bildenden Material, wie Siliciumoxid, beschichtet ist, durch Trocknen und Sintern hergestellt werden. Durch die Verwendung eines Kornwachstumshemmers (SiO_2) sind aber keine reinen Al_2O_3 -Pulver herstellbar.

Geänderte Patentanträge zu PCT/DE00/01310

11.05.2001

Patentsprüche

1. Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100$ nm unter Zusatz von Keimen, welche in der abschließenden Glühung die Transformation zu Korund fördern, bei dem
 - als Ausgangsstoffe chlorfreie anorganische Precursoren in einem flüssigem Medium gelöst oder zu einem Sol verarbeitet werden,
 - diese Lösung oder das Sol durch Hinzufügen einer Base im Mol-Verhältnis Base : Precursor = 1 bis 3 hydrolysiert wird,
 - eine Alterung bei Temperaturen zwischen 60 und 98 °C für 1 bis 72 h erfolgt,
 - eine anschließende Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650 °C zur Überführung des hydrolysierten Precursors in eine quasi-amorphe Zwischenphase und schließlich in Übergangstonerden,
 - und eine weitere Glühung zur Überführung in die Korundphase mittels weiterer Temperaturerhöhung auf ≤ 950 °C durchgeführt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100$ nm unter Zusatz von Keimen, welche in der abschließenden Glühung die Transformation zu Korund fördern, bei dem
 - als Ausgangsstoffe organische Precursoren in einem flüssigen Medium zu einer Lösung oder einem Sol verarbeitet werden,
 - wonach die Hydrolyse entweder unter Wasserüberschuß durch Hinzufügen der Precursor-Lösung oder des Precursor-Sols zu Wasser bei einem Molverhältnis Wasser : Precursor > 3 und unter Zusatz einer zu pH = 3-5 führenden Säure erfolgt oder durch Zugabe einer auf ein Molverhältnis Wasser : Precursor ≤ 3 begrenzten Wassermenge zu dem in diesem Fall mit komplexbildenden Liganden zu versetzenden Precursor-Sol oder der Precursor-Lösung,
 - eine Alterung bei Temperaturen von ≤ 50 °C innerhalb von 5 h und anschließend eine Alterung bei Temperaturen von 80 bis 98 °C innerhalb von 1 bis 24 h erfolgt,

GEÄNDERTES BLATT~~**BERICHTIGTES BLATT**~~

- eine anschließend Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650 °C zur Überführung des hydrolysierten Precursors in eine quasi-amorphe Zwischenphase und schließlich in Übergangstonerden,
 - und die weitere Glühung zur Überführung in die Korundphase mittels weiterer Temperaturerhöhung auf ≤ 950 °C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Kalzinierung bei Temperaturen von 400 bis 600 °C für 0,5 bis 2 h und die Glühung zur Korundbildung durch Temperaturerhöhung auf 650 – 900 °C für 0,5 bis 1 h durchgeführt wird.
 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die gebildeten Übergangstonerden und/oder der Korund gemahlen werden.
 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Mahlung der gebildeten Übergangstonerden und/oder des Korund in einer organischen Flüssigkeit durchgeführt wird.
 6. Nano-Korund-Pulver mit einer engen Partikelgrößenverteilung im unteren Nanometerbereich dadurch gekennzeichnet, dass sie eine enge Breite der Größenverteilung isometrisch geformter Partikel $D_{84} \leq 150$ nm, weniger als 0,05 Ma.-% Chlor in der Zusammensetzung aufweisen, zu mindestens 60 % aus α -Aluminiumoxid bestehen und redispersierbar sind.
 7. Verwendung von Nano-Korund-Pulver nach Anspruch 6 zur Herstellung von gesinterten Korund-Produkten in Form von dichten oder porösen kompakten Körpern, Schichten oder Granulaten, wobei Korund-Granulate oder Sinterkorundformkörper mit einer mittleren Korngröße des Gefüges von $\leq 0,6$ μ m bei Temperaturen ≤ 1450 °C dichtgesintert, verwendet werden.
 8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols eine Gelbildung oder eine flüssige Formgebung durchgeführt wird, danach die Trocknung, Kalzinierung und Glühung erfolgt und nach der Glühung

eine Sinterung bei Temperaturen oberhalb der Korundbildungstemperatur durchgeführt wird.

9. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate, bei dem die Partikel des hydrolysierten Sols, hergestellt nach Anspruch 1 oder 2, oder die Partikel einer Suspension von Nano-Korunden, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, elektrophoretisch auf den metallischen Substraten abgeschieden und anschließend der Glühung unterzogen werden.
10. Verfahren zur Herstellung von gesinterten porösen oder dichten Korund-Schichten nach Anspruch 1 oder 2, bei dem nach der Alterung die Lösung oder das Sol auf ein Substrat aufgebracht wird und danach die Trocknung, Kalzinierung und Glühung durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols das Material auf einem Substrat abgeschieden wird, wobei die Abscheidung der Schichten unter Gelbildung erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, bei dem nach der Glühung zur Korundsynthese eine Sinterung bei Temperaturen oberhalb der Korundbildungstemperatur durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, bei dem nach der Glühung mindestens eine weitere Beschichtung und mindestens eine weitere Glühung durchgeführt wird.
14. Al_2O_3 -Sinterprodukte, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 8, 10, 11, 12 oder 13, bei denen durch Glühung bei 650 bis 1250 °C ein Phasenbestand von mehr als 80 % Korund und eine mittlere Porengröße von 10 - 100 nm bei einer Porosität von ≥ 30 Vol.-% vorliegt.
15. Dichte Sinter-Korund-Schichten, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und 8 bis 13, auf einem stofflich andersartigen Substrat, bei denen durch Sintern

GEÄNDERTES BLATT

~~BERICHTIGTES BLATT~~

bei einer Temperatur von $\leq 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine mittlere Korngröße des Gefüges von $\leq 0,5\text{ }\mu\text{m}$ vorliegt.

16. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al_2O_3 -Sinterprodukten, bei dem

- als Ausgangsstoffe chlorfreie anorganische Precursoren in einem flüssigem Medium gelöst oder zu einem Sol verarbeitet werden,
- diese Lösung oder das Sol durch Hinzufügen einer Base im Mol-Verhältnis Base : Precursor = 1 bis 3 hydrolysiert wird,
- eine Alterung bei Temperaturen zwischen 60 und $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 1 bis 72 h erfolgt,
- eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Überführung des hydrolysierten Precursors in Aluminiumoxid durchgeführt wird.

17. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al_2O_3 -Sinterprodukten, bei dem

- als Ausgangsstoffe organische Precursoren in einem flüssigen Medium zu einer Lösung oder einem Sol verarbeitet werden,
- wonach die Hydrolyse entweder unter Wasserüberschuß durch Hinzufügen der Precursor-Lösung oder des Precursor-Sols zu Wasser bei einem Molverhältnis Wasser : Precursor > 3 und unter Zusatz einer zu $\text{pH} = 3-5$ führenden Säure erfolgt oder durch Zugabe einer auf ein Molverhältnis Wasser : Precursor ≤ 3 begrenzten Wassermenge zu dem in diesem Fall mit komplexbildenden Liganden zu versetzenden Precursor-Sol oder der Precursor-Lösung,
- eine Alterung bei Temperaturen von $\leq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 5 h und anschließend eine Alterung bei Temperaturen von 80 bis $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 1 bis 24 h erfolgt,
- eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Überführung des hydrolysierten Precursors in Aluminiumoxid durchgeführt wird.

18. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Schichten nach Anspruch 16 oder 17, bei dem nach der Alterung die Lösung oder das Sol auf ein Substrat aufgebracht und danach die Trocknung und Kalzinierung durchgeführt wird.

GEÄNDERTES BLATT

~~BERICHTIGTES BLATT~~

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols das Material auf ein m Substrat abgeschieden wird, wobei die Abscheidung der Schichten unter Gelbildung erfolgt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, bei dem der Lösung oder dem Sol Keime einer Übergangstonerde zugesetzt werden.
21. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate, bei dem die Partikel des hydrolysierten Sols, hergestellt nach Anspruch 16 oder 17, oder die Partikel einer Suspension der nach Anspruch 16 oder 17 hergestellten nanoporösen Aluminiumoxide elektrophoretisch auf den metallischen Substraten abgeschieden werden.
22. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate nach Anspruch 21, bei dem nach der elektrophoretischen Abscheidung der Partikel eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 350 – 750 °C durchgeführt wird.
23. Nanoporöse Al_2O_3 -Sinterprodukte, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 22, bei denen ein mittlerer Porendurchmesser im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm bei einer Porosität von ≥ 30 Vol.-% vorliegt.

GEÄNDERTES BLATT

5
~~BERICHTIGTES BLATT~~

- The substitution of the chlorides by aluminum nitrate has not hitherto yielded nanocorundum having a median value of distribution by volume of $D_{50} < 100$ nm, either; surprisingly, additionally added nanocorundum nuclei do not yield more finely crystalline synthesis product. Although DE 195 15 820 A1 (D. Burgard et al.) reports a corundum powder calcined at 1050° C, having a particle size between 40 and 60 nm, the principal author defines these statements more precisely in essential points in two other places. (1) A publication by Ma, Burgard and Naß (annual report of the Institute for New Materials, Saarbrücken, 1994, pp. 65-67) shows that the information in the unexamined German application concerns a primary crystallite size determined by x-ray diffraction. (2) In an otherwise identical process, finer crystallite size is surprisingly not achieved with the addition of corundum nuclei despite a reduced corundum formation temperature, but rather a similar primary particle size of 50-60 nm is observed, measured at the maximum of the numerical distribution (D. Burgard et al., annual report of the Institute for New Materials, Saarbrücken, 1996, pp. 46-49); the stated numerical distribution curve of the redispersed synthesis product shows that D_{50} of the distribution by volume lies in the range of 130-170 nm and thus could not be reduced compared to the finest grain commercial aluminum oxides. The nuclei used are described as "nanocrystalline α - Al_2O_3 produced therefrom [from this synthesis]", without quantifying the properties in more detail.

- α - Al_2O_3 and hematite nuclei were also used within the scope of the glycothermal synthesis of corundum particles starting with gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) dissolved in butanol. Although it was possible to reduce the particle size of the corundum formed by an increasing concentration of α - Al_2O_3 nuclei from 3-4 μm to ultimately 100-200 nm, the production of nanocorundum was not possible.

In summary, the disadvantages of the known prior art can be described in that no process exists with which a chlorine-free nanocorundum having a particle size distribution described by $D_{50} < 100$ nm can be produced with or without the use of nuclei in a quantity adequate for further processing into sintered products; the expression chlorine-free describes here compositions having less than 0.05% by weight chlorine (e.g., as an impurity). Also, neither sintered corundum products with submicrometer or nanostructures, which can be produced from such nanocorundum, nor nanoporous Al_2O_3 sintered products having pore sizes in the range between 0.5 and 2.5 nm that can be produced from raw materials easy to handle are known.

Claims

1. Process to produce redispersible nanocorundum with an average particle size $D_{50} < 100$ nm with the addition of nuclei that promote the transformation to corundum in the subsequent annealing, in which
 - as starting materials, chlorine-free inorganic precursors are dissolved in a liquid medium or processed to a sol,
 - this solution or the sol is hydrolyzed through the addition of a base in the mole ratio base : precursor = 1 to 3,
 - an aging takes place at temperatures between 60 and 98°C for 1 to 72 h,
 - a subsequent drying is followed by a calcination at temperatures between 350 and 650°C for the conversion of the hydrolyzed precursor into a semiamorphous intermediate phase and ultimately into transitional aluminum oxides,
 - and a further annealing is carried out for conversion into the corundum phase by means of a further temperature increase to $\leq 950^\circ\text{C}$.
2. Process to produce redispersible nanocorundum with an average particle size $D_{50} < 100$ nm with the addition of nuclei that promote the transformation to corundum in the subsequent annealing, in which
 - as starting materials, organic precursors in a liquid medium are processed into a solution or a sol,
 - after which the hydrolysis takes place either with excess water through the addition of the precursor solution or the precursor sol to water at a mole ratio water : precursor > 3 and with the addition of an acid that leads to $\text{pH} = 3\text{--}5$, or through the addition of an amount of water restricted to a mole ratio water : precursor ≤ 3 to the precursor sol or precursor solution that in this case are to be mixed with complex-forming ligands,
 - an aging takes place at temperatures of $\leq 50^\circ\text{C}$ within 5 h and subsequently an aging takes place at temperatures of 80 to 98°C within 1 to 24 h,
 - a subsequent drying is followed by a calcination at temperatures between 350 and 650°C for the conversion of the hydrolyzed precursor into a semiamorphous

intermediate phase and then to transitional aluminum oxides,

- and the further annealing is carried out for the conversion to the corundum phase by means of further temperature increase to $\leq 950^{\circ}\text{C}$.

- 5 3. Process according to claim 1 or 2 in which the calcination is carried out at temperatures of 400 to 600°C for 0.5 to 2 h and the annealing for the formation of corundum is carried out by a temperature increase to $650 - 900^{\circ}\text{C}$ for 0.5 to 1 h.
- 10 4. Process according to claim 1 or 2 in which the transitional aluminum oxides and/or corundum are ground.
5. Process according to claim 1 or 2 in which the grinding of the transitional aluminum oxides and/or corundum is carried out in an organic liquid.
- 15 6. Nanocorundum powders, produced according to at least one of the claims 1 to 5, featuring a median value of particle size distribution $D_{50} < 100$ nm.
- 20 7. Nanocorundum powders according to claim 6 that feature a narrow width of the size distribution of isometrically formed particles $D_{84} \leq 150$ nm, less than 0.05 % by weight chlorine in the composition, comprise at least 60% of α -aluminum oxide, and are redispersible.
- 25 8. Use of nanocorundum powder according to claim 6 or 7 for the production of sintered corundum products in the form of dense or porous compact bodies, layers or granulates, whereby corundum granulate or sintered corundum form bodies with an average grain size of the structure of ≤ 0.6 μm dense sintered at temperatures $\leq 1450^{\circ}\text{C}$ are used.
- 30 9. Process according to claim 1 or 2 with which after the aging of the solution or the sol, a gel formation or a liquid shaping is carried out, subsequently the drying, calcination and annealing take place and after the annealing a sintering is carried out at temperatures above the corundum formation temperature.

10. Process for coating porous or dense metallic substrates, in which the particles of the hydrolyzed sol, produced according to claim 1 or 2, or the particles of a suspension of nanocorundum, produced according to one of the claims 1 to 5 is deposited on the metallic substrates electrophoretically and subsequently subjected to an annealing.
11. Process for the production of sintered porous or dense corundum layers according to claim 1 or 2, in which after the aging the solution or the sol is applied to a substrate and afterwards the drying, calcination and annealing are carried out.
12. Process according to claim 13, in which after the aging of the solution or the sol, the material is deposited on a substrate, whereby the deposit of the layers takes place with gel formation.
13. Process according to one of the claims 13 or 14, in which after the annealing for corundum synthesis a sintering is carried out at temperatures above the corundum formation temperature.
14. Process according to one of the claims 13 to 15, in which after the annealing at least one further coating and at least one further annealing is carried out.
15. Al_2O_3 sintered products, produced according to at least one of the claims 11, 13, 14, 15 and 16, in which through annealing at 650 to 1250°C, there is a phase composition of more than 80% corundum and an average pore size of 10 - 100 nm with a porosity of $\geq 30\%$ by volume.
16. Dense sinter corundum layers, produced according to one of the claims 1 to 5 and 11 to 16, on a materially different type of substrate, in which through sintering at a temperature of $\leq 1250^\circ\text{C}$ there is an average grain size of the structure of $\leq 0.5 \mu\text{m}$.
17. Process to produce nanoporous Al_2O_3 sintered products in which

- as starting materials chlorine-free inorganic precursors are dissolved in a liquid medium or processed to a sol,
- this solution or the sol is hydrolyzed by the addition of a base in mole ratio base : precursor = 1 to 3,
- an aging takes place at temperatures between 60 and 98° C for 1 to 72 h,
- a subsequent drying followed by a calcination at temperatures between 350 and 750°C is carried out for the conversion of the hydrolyzed precursors into aluminum oxide.

10 18. Process to produce nanoporous Al_2O_3 sintered products, in which

- as starting materials organic precursors are processed in a liquid medium to a solution or a sol,
- after which the hydrolysis takes place either with excess water through the addition of the precursor solution or the precursor sol to water at a mole ratio water : precursor >3 and with the addition of an acid leading to $\text{pH} = 3-5$ or through the addition of an amount of water limited to a mole ratio water : precursor ≤ 3 to the precursor sol or precursor solution in this case to be mixed with complex-forming ligands,
- an aging takes place at temperatures of $\leq 50^\circ\text{C}$ within 5 h and subsequently an aging takes place at temperatures of 80 to 98°C within 1 to 24 hours.
- a subsequent drying is carried out followed by a calcination at temperatures between 350 and 750°C through conversion of the hydrolyzed precursors into aluminum oxide.

25 19. Process for the production of nanoporous layers according to claim 19 or 20, in which after aging the solution or the sol is applied to a substrate and afterwards the drying and calcination are carried out.

30 20. Process according to claim 21, in which after the aging of the solution or the sol, the material is deposited on a substrate, whereby the deposit of the layers takes place with gel formation.

21. Process according to one of the claims 19 to 22, in which nuclei of a transitional aluminum oxide are added to the solution or to the sol.
- 5 22. Process for coating porous or dense metallic substrates, in which the particles of the hydrolyzed sol, produced according to claim 19 or 20, or the particles of a suspension of the nano porous aluminum oxide produced according to claim 19 or 20 is deposited on the metallic substrates electrophoretically.
- 10 23. Process for coating porous or dense metallic substrates according to claim 24, in which after the electrophoretical deposit of the particles, a heat treatment is carried out at temperatures of 350 - 750°C.
- 15 24. Nanoporous Al_2O_3 sintered products, produced according to at least one of the claims 19 to 25, with which there is an average pore diameter in the range between 0.5 and 2.5 nm at a porosity of $\geq 30\%$ by volume.